

15 July 2003

SciFinder

Page: 1

Bibliographic Information

Sulfur tetrafluoride derivatives and liquid crystal media for electrooptical display devices. Kirsch, Peer; Krause, Joachim; Tarumi, Kazuaki. (Merck Patent G.m.b.H., Germany). Ger. Offen. (2000). 38 pp. CODEN: GWXXBX DE 10008505 A1 20001012 Patent written in German. Application: DE 2000-10008505 20000224. Priority: DE 99-19909264. CAN 133:315689 AN 2000:723040 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
DE 10008505	A1	20001012	DE 2000-10008505	20000224
Priority Application				
DE 1999-19909264	A1	19990303		

Abstract

The title derivs. of the formula R1(A1Z1)nA2SF4A3(Z2A4)mR2 (R1, R2 = independently from one another H, CN, F, Br, OCHF2, OCF3, OCHFCF3, OCH2CF3, OCF2CF3, NO2, NH2, OH, CO2H OCN, unsubstituted C1-12 alkyl or C1-12 alkyl substituted with a halogen or CN and contg. ≥ 1 CH2 group or nonadjacent groups replaced by an O, S, CO, 1,4-cyclobutylene, CO2, OCO, OCO2 or CH:CH; A1-A4 = independently from one another trans-1,4-cyclohexylene where ≥ 1 non-adjacent CH2 group is replaced by O and/or S and the group may be substituted with CN, Cl or F; 1,4-phenylene where ≥ 1 non-adjacent CH2 group is replaced by N and the group may be substituted with CN, Cl or F; 1,4-cyclohexylene that may be substituted with CN, Cl or F; 1,4-bicyclo[2.2.2]octylene, piperidin-1,4-diy, naphthalen-2,6-diy, decahydronaphthalen-2,6-diy, and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-2,6-diy; Z1, Z2 = independently from another CO2, OCO, CH2O O, OCH2, CF2O, OCF2, CH2CH2 CH:CH, acetylenediyl, SF4 or a bond; m, n = independently 0, 1 or 2 and m + n = 0, 1 or 2) are described for use as liq. crystal media for electrooptical display devices having a high thermal stability for a high holding ratio and a favorable clearing point. Thus, 4,4'dipropylidiphenyltetrafluorosulfuran was prep'd. which showed a Δn (optical anisotropy) of 0.3 and a $\Delta\epsilon$ (dielec. anisotropy) of 0.133.



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 100 08 505 A 1

⑯ Int. Cl. 7:
C 07 C 323/00
C 07 C 323/09
C 07 D 319/06
C 09 K 19/06
G 02 F 1/137
G 09 F 9/35

⑪ Aktenzeichen: 100 08 505.9
⑫ Anmeldetag: 24. 2. 2000
⑬ Offenlegungstag: 12. 10. 2000

DE 100 08 505 A 1

⑯ Innere Priorität:
199 09 264. 8 03. 03. 1999

⑰ Erfinder:
Kirsch, Peer, Dr., 64293 Darmstadt, DE; Krause,
Joachim, Dr., 64807 Dieburg, DE; Tarumi, Kazuaki,
Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim, DE

⑯ Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ④ Schwefeltetrafluorid-Derivate und flüssigkristallines Medium
- ⑤ Die Erfindung betrifft neue Verbindungen der Formel I

$$R^1-(A^1-Z^1)_n-A^2-SF_4-A^3-(Z^2-A^4)_m-R^2$$

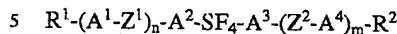
worin n, m, R¹, R², A¹, A², A³, A⁴, Z¹ und Z² die angegebene Bedeutung aufweisen.

DE 100 08 505 A 1

DE 100 08 505 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Verbindungen der Formel I



worin

R¹, R² unabhängig voneinander H, -CN, -F, Br, -OCHF₂, -OCF₃, -OCHFCF₃, -OCH₂CF₃ oder -OCF₂CF₃, NO₂, NH₂, OH, CO₂H, OCN, einen unsubstituierten, einen mindestens einfach durch Halogen oder CN substituierten Alkylrest mit

10 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, - $\text{C}=\text{O}$ - oder -O-CO- oder -O-CO-O- oder -CH=CH- so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt verbunden sind. A¹, A², A³, A⁴ unabhängig voneinander einen

15 a) trans-1,4-Cyclohexylenrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,

b) 1,4-Phenylenrest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,

c) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,

d) 1,4-Cyclohexylen,

20 wobei die Reste a), b) und d) durch CN, Cl oder F substituiert sein können,

Z¹, Z² jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -CH₂O-, -O-, -O-CH₂-, -CF₂-O-, -OCF₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH-, -C≡C-, -SF₄- oder eine Einfachbindung

und

25 n, m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

wobei

m + n 0, 1 oder 2

bedeutet.

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Komponenten flüssigkristalliner Medien sowie Flüssigkristall- und elektrooptische Anzeigeelemente, die die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten.

Die Verbindungen der Formel I weisen häufig einen geringen positiven bis stark positiven Wert der dielektrischen Anisotropie auf und können als Komponenten flüssigkristalliner Medien verwendet werden, insbesondere für Displays, die auf dem Prinzip der verdrillten Zelle, dem Guest-Host-Effekt, dem Effekt der Deformation aufgerichteter Phasen DAP oder ECB (Electrically controlled birefringence) oder dem Effekt der dynamischen Streuung beruhen.

Die bisher für diesen Zweck eingesetzten Substanzen haben stets gewisse Nachteile, beispielsweise zu geringe Stabilität gegenüber der Einwirkung von Wärme, Licht oder elektrischen Feldern, ungünstige elastische und/oder dielektrische Eigenschaften.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue stabile flüssigkristalline oder mesogene Verbindungen aufzufinden, die als Komponenten flüssigkristalliner Medien, insbesondere für TFT- und STN-Displays, geeignet sind.

Es wurde nun gefunden, daß die Verbindungen der Formel I vorzüglich als Komponenten flüssigkristalliner Medien geeignet sind. Mit ihrer Hilfe lassen sich stabile flüssigkristalline Medien, insbesondere geeignet für TFT- oder STN-Displays, erhalten. Die neuen Verbindungen zeichnen sich vor allem durch eine hohe thermische Stabilität aus, die für eine hohe "holding ratio" vorteilhaft ist und zeigen günstige Werte der Klärpunkte.

45 Durch geeignete Wahl der Ringglieder und/oder der terminalen Substituenten lassen sich die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen der Formel I in weiten Bereichen variieren. So ist es beispielsweise möglich, Verbindungen der Formel I mit sehr kleinen Werten der optischen Anisotropie zu erhalten.

Flüssigkristalline Medien mit sehr kleinen Werten der optischen Anisotropie sind insbesondere für reflektive und transflektive Anwendungen von Bedeutung, d. h. solche Anwendungen, bei denen das jeweilige LCD keine oder nur unterstützende Hintergrundbeleuchtung erfährt.

Mit der Bereitstellung von Verbindungen der Formel I wird ganz allgemein die Palette der flüssigkristallinen Substanzen, die sich unter verschiedenen anwendungstechnischen Gesichtspunkten zur Herstellung flüssigkristalliner Gemische eignen, erheblich verweitert.

Die Verbindungen der Formel I besitzen einen breiten Anwendungsbereich. In Abhängigkeit von der Auswahl der Substituenten können diese Verbindungen als Basismaterialien dienen, aus denen flüssigkristalline Medien zum überwiegenden Teil zusammengesetzt sind; es können aber auch Verbindungen der Formel I flüssigkristalline Basismaterialien aus anderen Verbindungsklassen zugesetzt werden, um beispielsweise die dielektrische und/oder optische Anisotropie eines solchen Dielektrikums zu beeinflussen und/oder um dessen Schwellenspannung und/oder dessen Viskosität zu optimieren.

60 Die Bedeutung der Formel I schließt alle Isotope der in den Verbindungen der Formel I gebundenen chemischen Elemente ein. In enantiomerer reiner oder -angereicherter Form eignen sich die Verbindungen der Formel I auch als chirale Dotierstoffe und generell zur Erzielung chiraler Mesophasen.

Die Verbindungen der Formel I sind in reinem Zustand farblos und bilden flüssigkristalline Mesophasen in einem für die elektrooptische Verwendung günstig gelegenen Temperaturbereich. Chemisch, thermisch und gegen Licht sind sie stabil.

65 Gegenstand der Erfindung sind somit die Verbindungen der Formel I sowie die Verwendung dieser Verbindungen als Komponenten flüssigkristalliner Medien. Gegenstand der Erfindung sind ferner flüssigkristalline Medien mit einem Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel I sowie Flüssigkristallanzeigeelemente, insbesondere elektrooptische

DE 100 08 505 A 1

Anzeigeelemente, die derartige Medien enthalten.

Vor- und nachstehend haben n, m, R¹, R², A¹A², A³, A⁴, Z¹ und Z² die angegebene Bedeutung, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist. Kommt der Rest A¹ mehrfach vor, so kann er gleiche oder verschiedene Bedeutungen annehmen. Dasselbe gilt für alle anderen mehrfach auftretenden Gruppen.

Der Einfachheit halber bedeuten im folgenden Cyc einen 1,4-Cyclohexenylenrest, Che einen 1,4-Cyclohexenylenrest, Dio einen 1,3-Dioxan-2,5-diylyrest, Dit einen 1,3-Dithian-2,5-diylyrest, Phe einen 1,4-Phenylrest, Pyd einen Pyridin-2,5-diylyrest, Pyr einen Pyrimidin-2,5-diylyrest und Bco einen Bicyclo-(2,2,2)-octylenrest, wobei Cyc und/oder Phe unsubstituiert oder ein- oder mehrfach durch Cl, F oder CN substituiert sein können.

W bedeutet das folgende Strukturelement:

5

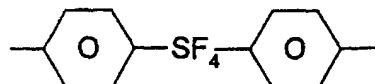
10



worin A² und A³ die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

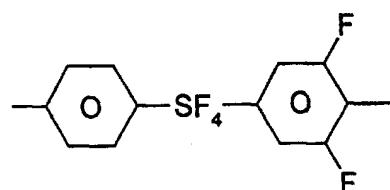
Bevorzugte Bedeutungen der Gruppe W geben die Teilformeln W1 bis W13 wieder:

15



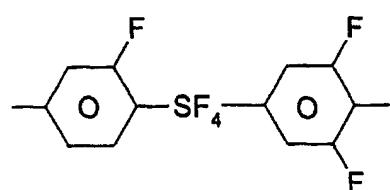
W1

20



W2

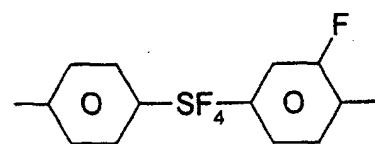
25



W3

30

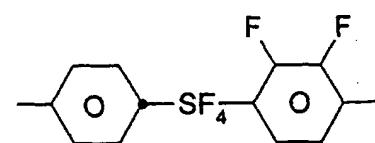
35



W4

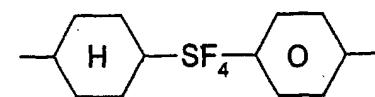
40

45



W5

50

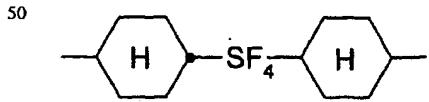
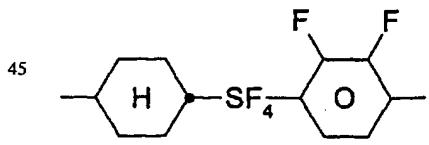
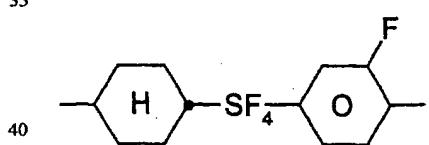
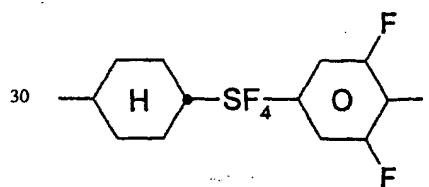
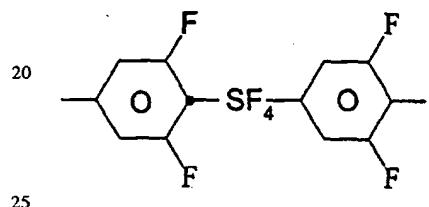
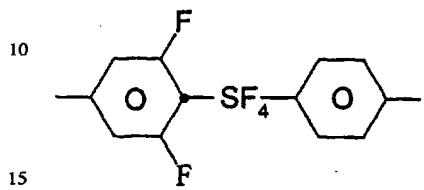
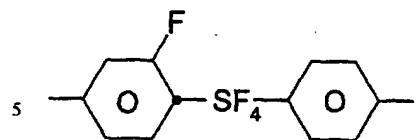


W6

55

60

65



55 Formel I umfaßt neben der Verbindung Ia

R^1-W-R^2 Ia

die weiteren bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ia1 bis Ia34, die neben der Gruppe w einen sechsgliedrigen Ring enthalten:

- 60 $R^1-W-Phe-R^2$ Ia1
- $R^1-W-CH_2CH_2-Phe-R^2$ Ia2
- $R^1-W-COO-Phe-R^2$ Ia3
- $R^1-W-CH=CH-Phe-R^2$ Ia4
- 65 $R^1-W-C\equiv C-Phe-R^2$ Ia5
- $R^1-W-Cyc-R^2$ Ia6
- $R^1-W-CH_2CH_2-Cyc-R^2$ Ia7
- $R^1-W-COO-Cyc-R^2$ Ia8

DE 100 08 505 A 1

R ¹ -W-OOC-Cyc-R ²	Ia9	
R ¹ -W-CH=CH-Cyc-R ²	Ia10	
R ¹ -W-C≡C-Cyc-R ²	Ia11	
R ¹ -W-Dio-R ²	Ia12	5
R ¹ -W-CH ₂ CH ₂ -Dio-R ²	Ia13	
R ¹ -W-COO-Dio-R ²	Ia14	
R ¹ -W-OOC-Dio-R ²	Ia15	
R ¹ -W-CH=CH-Dio-R ²	Ia16	
R ¹ -W-C≡C-Dio-R ²	Ia17	
R ¹ -Phe-W-R ²	Ia18	10
R ¹ -Phe-CH ₂ CH ₂ -W-R ²	Ia19	
R ¹ -Phe-COO-W-R ²	Ia20	
R ¹ -Phe-CH=CH-W-R ²	Ia21	
R ¹ -Phe-C≡C-W-R ²	Ia22	
R ¹ -Cyc-W-R ²	Ia23	15
R ¹ -Cyc-CH ₂ CH ₂ -W-R ²	Ia24	
R ¹ -Cyc-COO-W-R ²	Ia25	
R ¹ -Cyc-OOC-W-R ²	Ia26	
R ¹ -Cyc-CH=CH-W-R ²	Ia27	
R ¹ -Cyc-W-C≡C-R ²	Ia28	20
R ¹ -Dio-W-R ²	Ia29	
R ¹ -Dio-CH ₂ CH ₂ -W-R ²	Ia30	
R ¹ -Dio-COO-W-R ²	Ia31	
R ¹ -Dio-OOC-W-R ²	Ia32	
R ¹ -Dio-CH=CH-W-R ²	Ia33	25
R ¹ -Dio-C≡C-W-R ²	Ia34	
ferner die ebenfalls bevorzugten Verbindungen der Teilformeln Ib1 bis Ib27, die zusätzlich zur Gruppe W zwei sechs-gliedrige Ringe enthalten:		
R ¹ -Phe-Phe-W-R ²	Ib1	
R ¹ -Cyc-Phe-W-R ²	Ib2	30
R ¹ -Dio-Phe-W-R ²	Ib3	
R ¹ -Phe-Cyc-W-R ²	Ib4	
R ¹ -Cyc-Cyc-W-R ²	Ib5	
R ¹ -Dio-Cyc-W-R ²	Ib6	
R ¹ -Phe-Dio-W-R ²	Ib7	35
R ¹ -Cyc-Dio-W-R ²	Ib8	
R ¹ -Dio-Dio-W-R ²	Ib9	
R ¹ -W-Phe-Phe-R ²	Ib10	
R ¹ -W-Cyc-Phe-R ²	Ib11	
R ¹ -W-Dio-Phe-R ²	Ib12	40
R ¹ -W-Phe-Cyc-R ²	Ib13	
R ¹ -W-Cyc-Cyc-R ²	Ib14	
R ¹ -W-Dio-Cyc-R ²	Ib15	
R ¹ -W-Phe-Dio-R ²	Ib16	
R ¹ -W-Cyc-Dio-R ²	Ib17	45
R ¹ -W-Dio-Dio-R ²	Ib18	
R ¹ -Phe-W-Phe-R ²	Ib19	
R ¹ -Cyc-W-Phe-R ²	Ib20	
R ¹ -Dio-W-Phe-R ²	Ib21	
R ¹ -Phe-W-Cyc-R ²	Ib22	50
R ¹ -Cyc-W-Cyc-R ²	Ib23	
R ¹ -Dio-W-Cyc-R ²	Ib24	
R ¹ -Phe-W-Dio-R ²	Ib25	
R ¹ -Cyc-W-Dio-R ²	Ib26	
R ¹ -Dio-W-Dio-R ²	Ib27	55

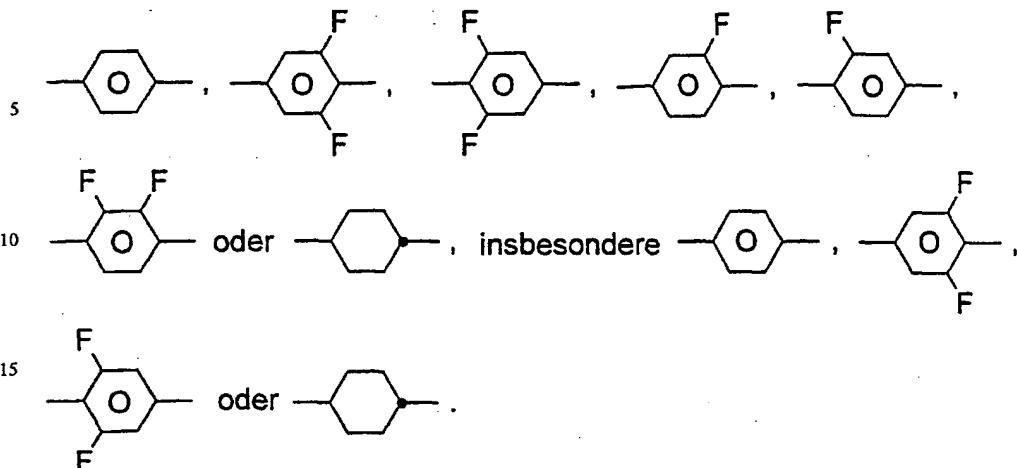
worin R¹, R², Phe, Cyc, Dio und W die oben angegebenen Bedeutungen aufweisen.

R¹ und R² bedeuten bevorzugt unabhängig voneinander -CN, F, OCF₃, OCHF₂, -OCF₂CF₃, geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere F, OCF₃, OCHF₂, Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen.

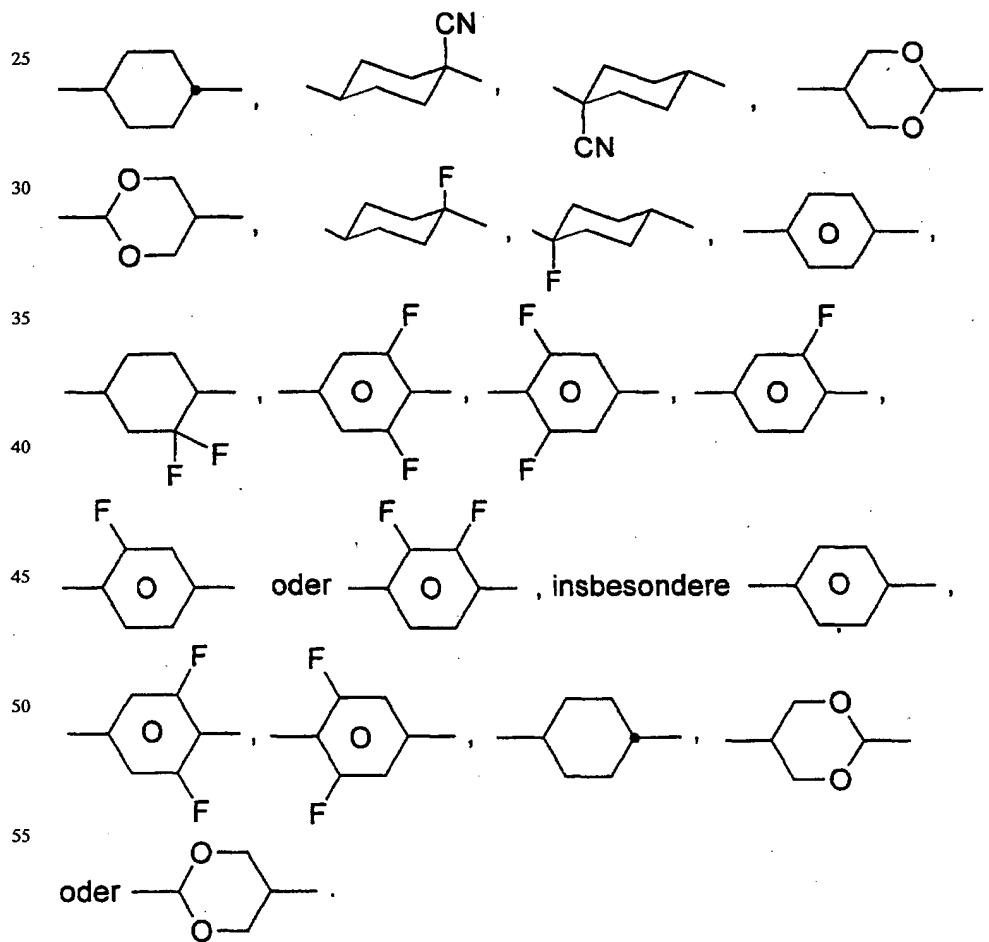
Besonders bevorzugt bedeutet mindestens einer der Reste R¹ und R² Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 7 C-Atomen.

In besonders bevorzugten Verbindungen der Formel I nimmt m die Bedeutung 0 an, während n 1 oder 0 bedeutet.

DE 100 08 505 A 1



20 Bevorzugt sind auch Verbindungen der Formel I sowie aller Teilformeln, in denen A¹ und/oder A⁴ ein- oder zweifach durch F oder CN substituiertes Cyclohexan 1,4-diyl bedeutet.
Vorzugsweise bedeutet A¹ und/oder A⁴

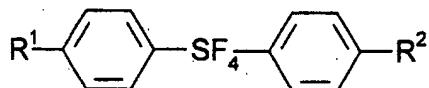


60 Z¹ und Z² bedeuten unabhängig voneinander bevorzugt -CH₂CH₂-, -C≡C-, -COO-, -OOC- oder eine Einfachbindung, insbesondere bevorzugt eine Einfachbindung oder -CH₂-CH₂-.

Verbindungen der Formel I sind bevorzugt, in denen R¹ und R² gleichzeitig Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen bedeuten.

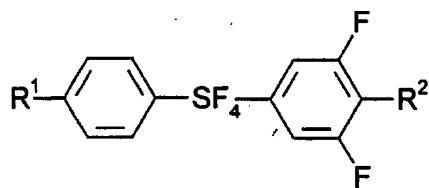
65 Verbindungen der Formel I, die nicht mehr als einen Dioxanring enthalten, stellen ebenfalls eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung dar.

Insbesondere sind ferner die Verbindungen der Formeln I1 bis I43 der folgenden Gruppe bevorzugt:



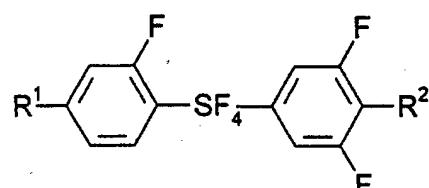
I1

5



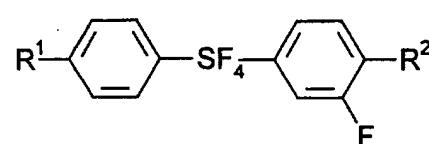
I2

10



I3

15



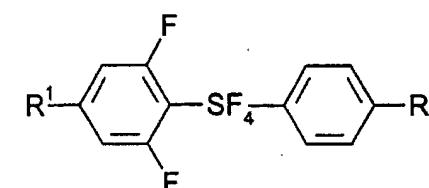
I4

20



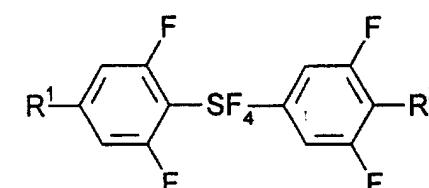
I5

25



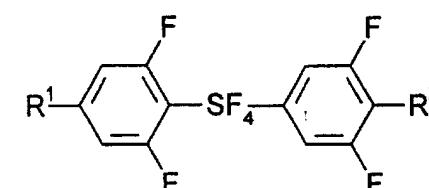
I6

35



I7

40



I7

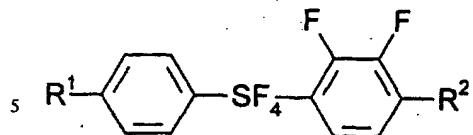
45

50

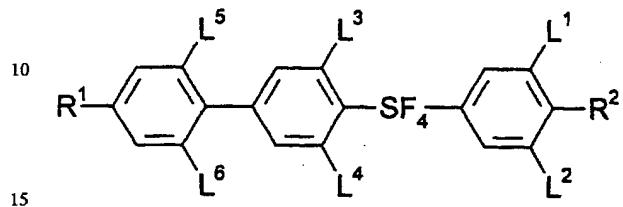
55

60

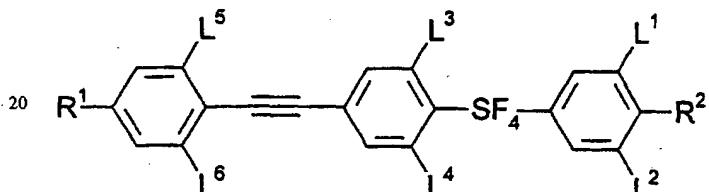
65



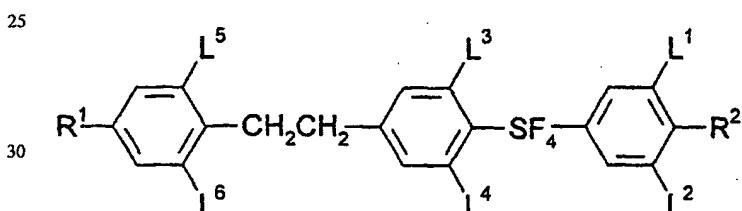
18



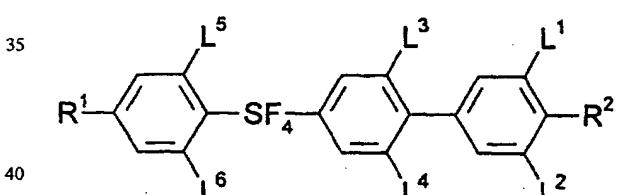
19



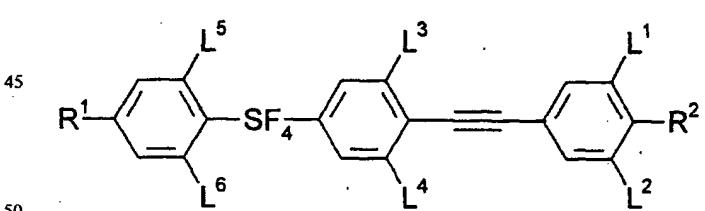
110



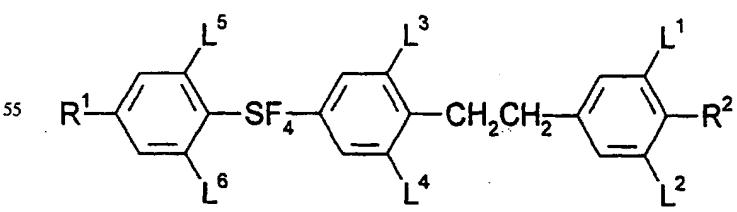
111



112



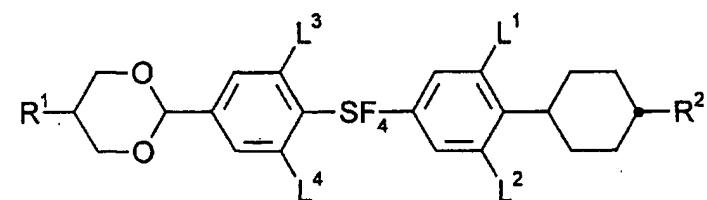
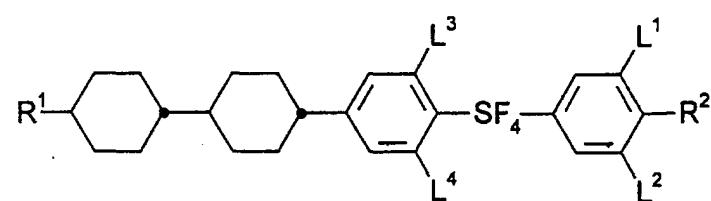
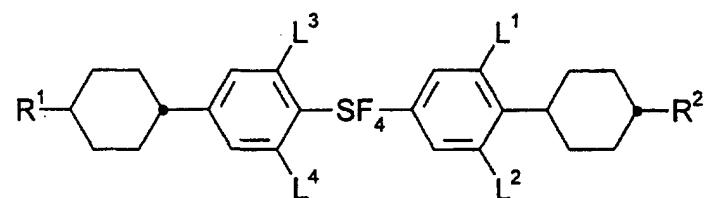
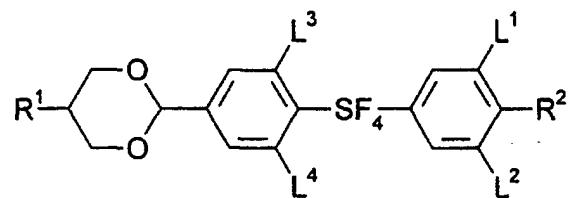
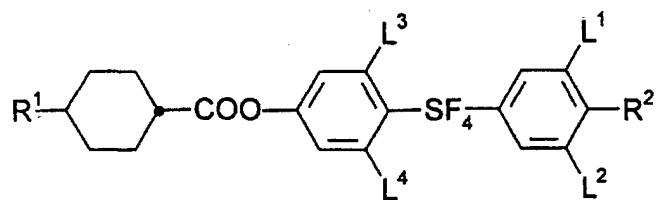
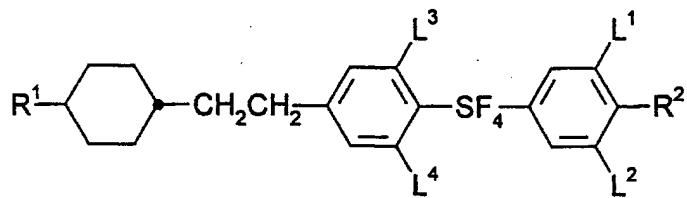
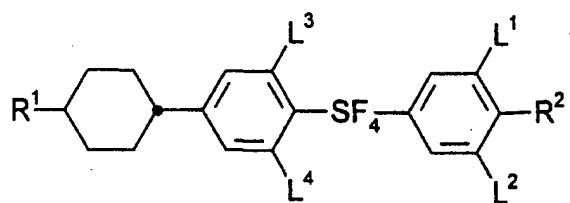
113

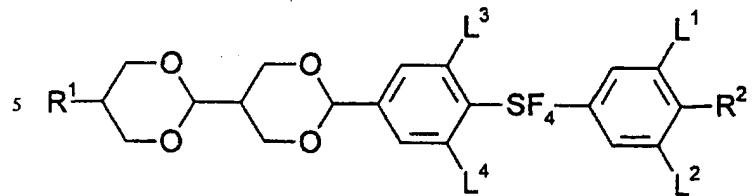


114

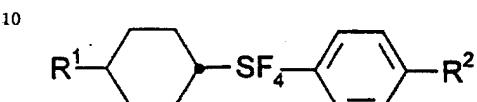
60

65

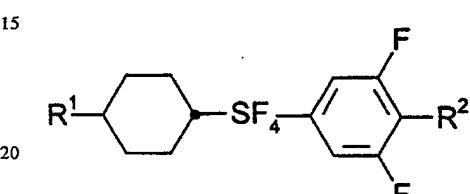




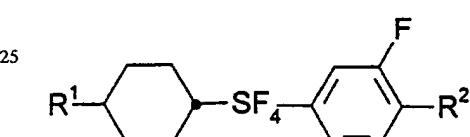
I22



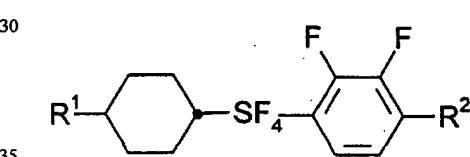
I23



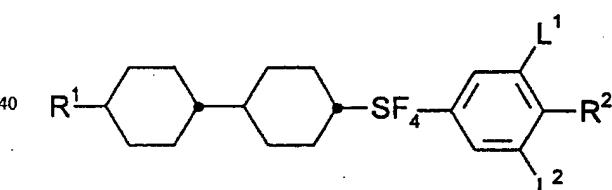
I24



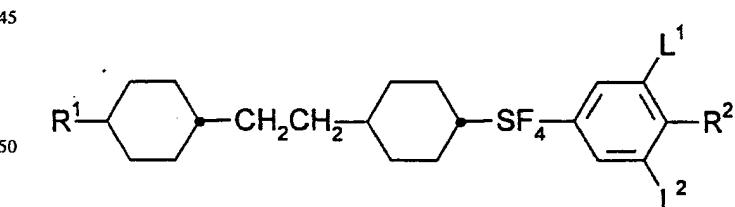
I25



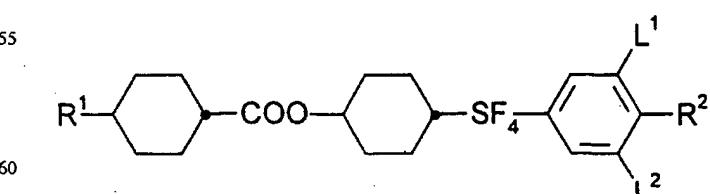
I26



I27

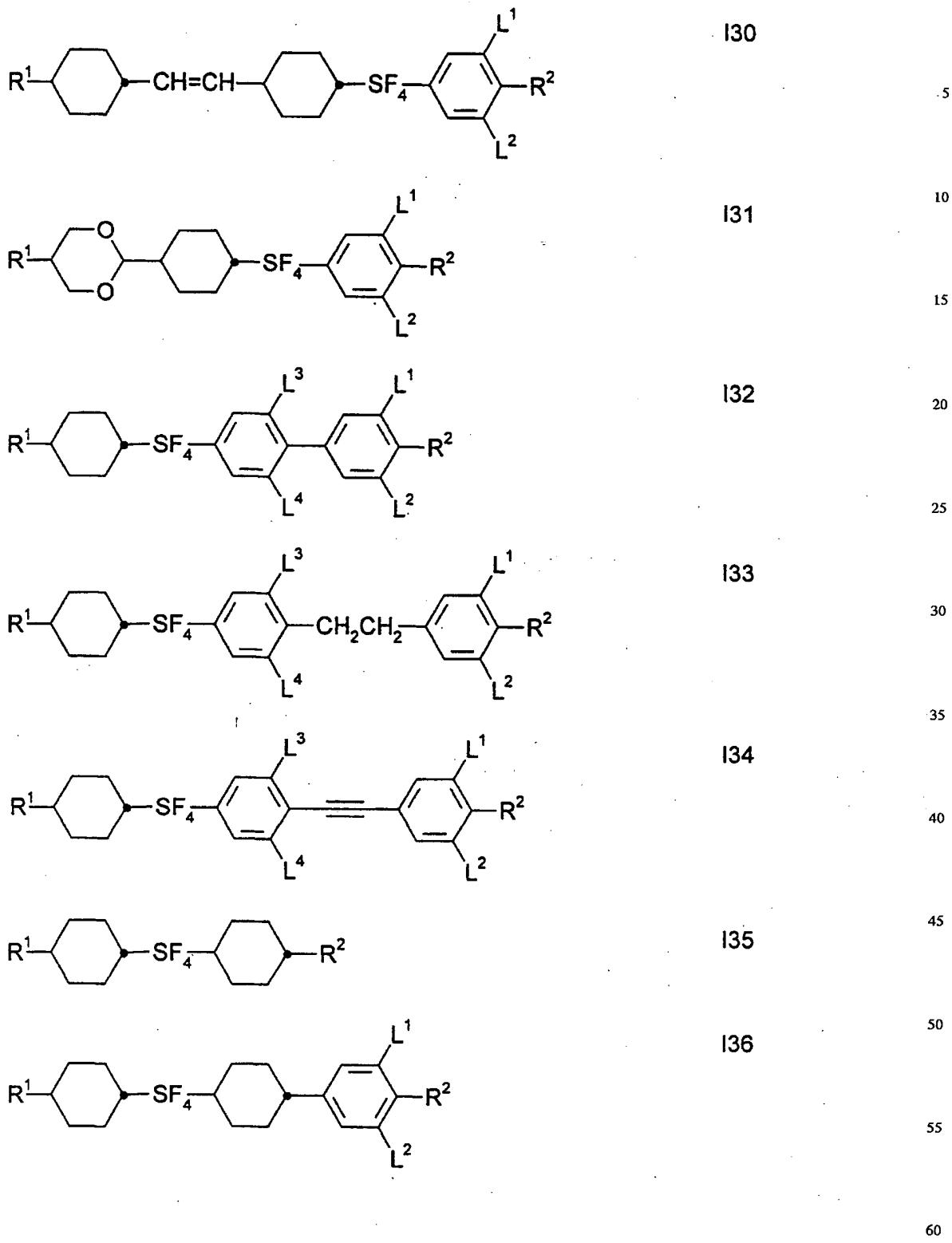


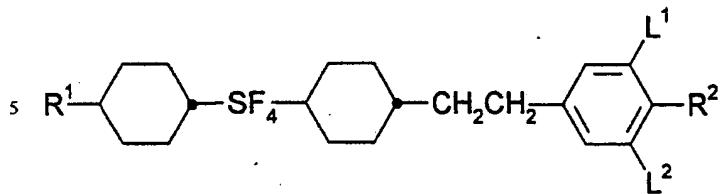
I28



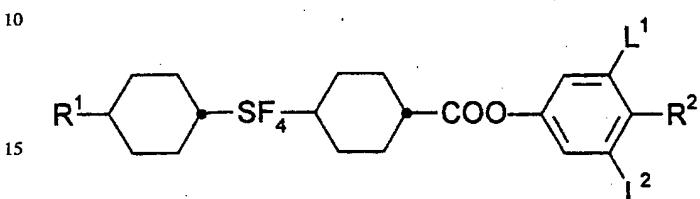
I29

65

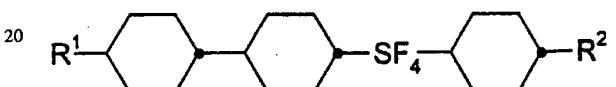




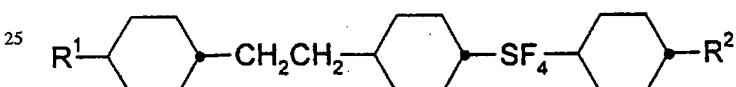
137



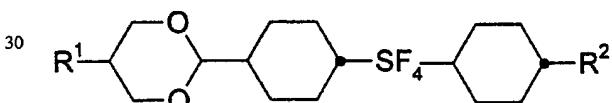
138



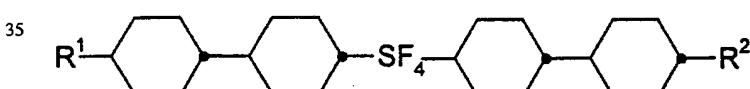
139



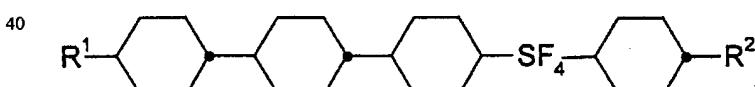
140



141



142



|43

worin R^1 , R^2 , L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 und L^6 die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

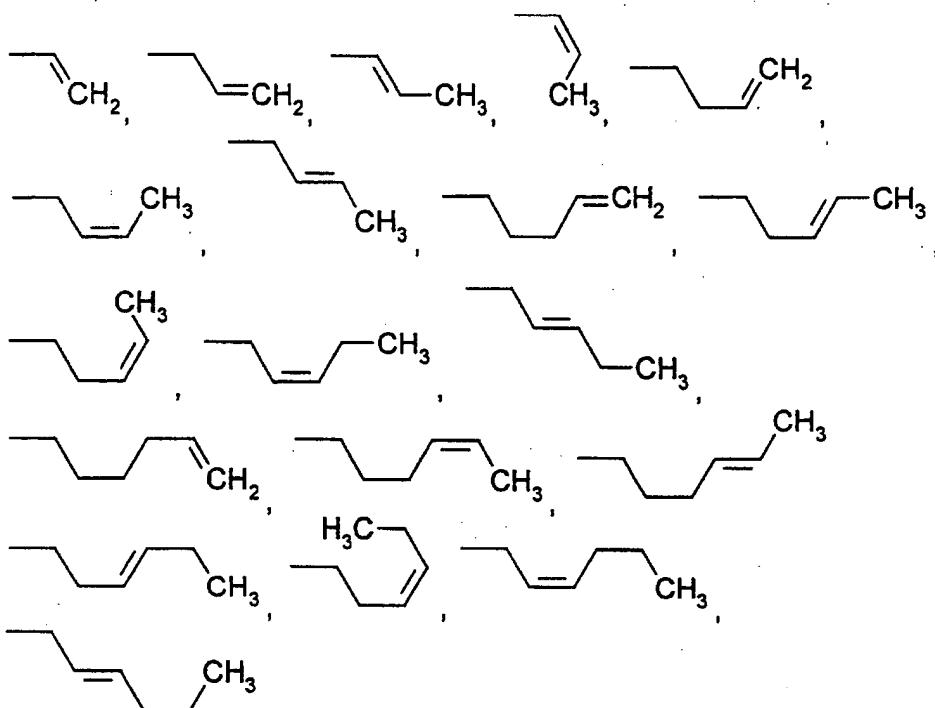
45 Falls R^1 und/oder R^2 in den vor- und nachstehenden Formeln einen Alkylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig, hat 2, 3, 4, 5, 6 oder 7 C-Atome und bedeutet demnach bevorzugt Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl oder Heptyl, ferner Methyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl oder Pentadecyl.

Falls R^1 und/oder R^2 einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH_2 -Gruppe durch -O- ersetzt ist, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 1 bis 10 C-Atome. Bevorzugt ist die erste CH_2 -Gruppe dieses Alkylrestes durch -O- ersetzt, so daß der Rest R^1 die Bedeutung Alkoxy erhält und vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Nonyloxy bedeutet.

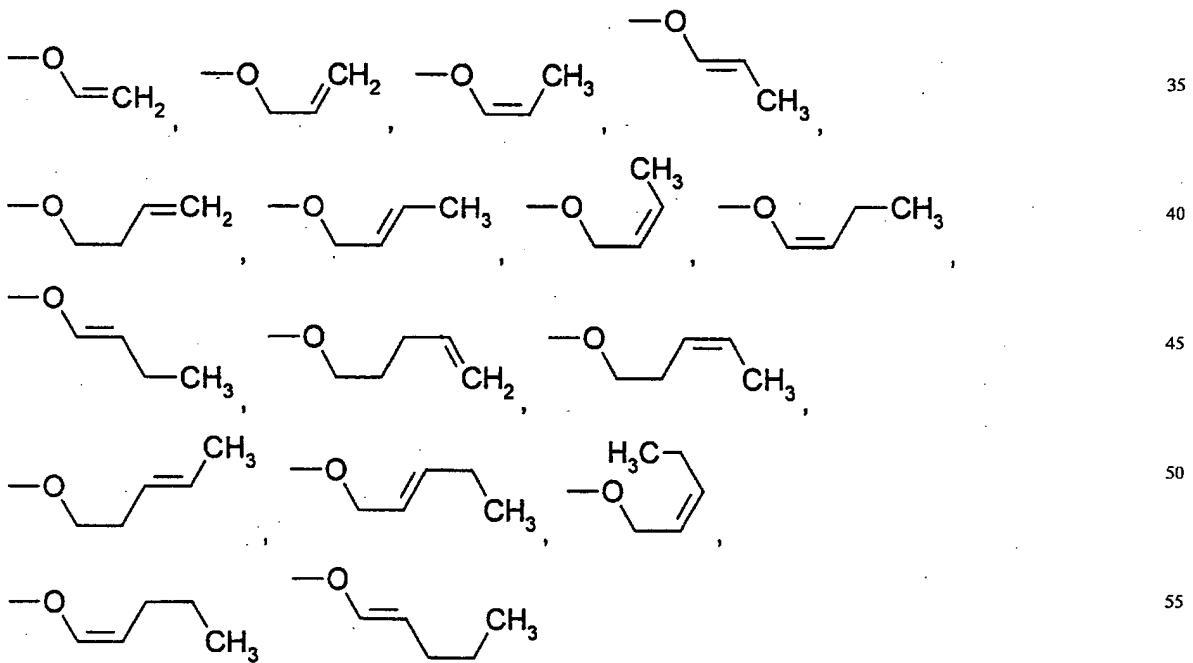
Weiterhin kann auch eine CH_2 -Gruppe an anderer Stelle durch -O- ersetzt sein, so daß der Rest R¹ und/oder R² vorzugsweise geradkettiges 2-Oxapropyl (= Methoxymethyl), 2-(= Ethoxymethyl) oder 3-Oxabutyl (= 2-Methoxyethyl), 2-, 3- oder 4-Oxapentyl, 2-, 3-, 4- oder 5-Oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-Oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Oxanonyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Oxadecyl bedeutet.

Falls R¹ und/oder R² einen Alkenylrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet demnach besonders Vinyl, Prop-1-, oder Prop-2-enyl, But-1-, 2- oder But-3-enyl, Pent-1-, 2-, 3- oder Pent-4-enyl, Hex-1-, 2-, 3-, 4- oder Hex-5-enyl, Hept-1-, 2-, 3-, 4-, 5- oder Hept-6-enyl, Oct-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder Oct-7-enyl, Non-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder Non-8-enyl, Dec-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder Dec-9-enyl.

Besonders bevorzugt bedeutet R¹ und/oder R² einen Alkenylrest aus der folgenden Gruppe:



Falls R¹ und/oder R² einen Alkenyloxyrest bedeutet, so kann dieser geradkettig oder verzweigt sein. Vorzugsweise ist er geradkettig und hat 2 bis 10 C-Atome. Er bedeutet besonders bevorzugt einen Rest der folgenden Gruppe: 30



Falls R¹ und/oder R² einen Alkylrest bedeutet, in dem eine CH₂-Gruppe durch -O- und eine durch -CO- ersetzt ist, so sind diese bevorzugt benachbart. Somit beeinhalten diese eine Acyloxygruppe -CO-O- oder eine Oxycarbonylgruppe -O-CO-. Vorzugsweise sind diese geradkettig und haben 2 bis 6 C-Atome. 60

Sie bedeuten demnach besonders Acetoxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Pentanoyloxy, Hexanoyloxy, Acetoxyethyl, Propionyloxymethyl, Butyryloxymethyl, Pentanoyloxymethyl, 2-Acetoxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Butyryloxyethyl, 3-Acetoxypropyl, 3-Propionyloxypropyl, 4-Acetoxybutyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Pentoxy carbonyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, Propoxycarbonylmethyl, Butoxycarbonylmethyl, 2-(Methoxycarbonyl)ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)ethyl, 2-(Propoxycarbonyl)ethyl, 3-(Methoxycarbonyl)propyl, 3-(Ethoxycarbonyl)propyl, 4-(Methoxycarbonyl)butyl. 65

Falls R¹ und/oder R einen mindestens einfach durch Halogen substituierten Alkylrest bedeutet, so ist dieser Rest vor-

DE 100 08 505 A 1

zugsweise geradkettig. Halogen ist vorzugsweise F oder Cl. Bei Mehrfachsubstitution ist Halogen vorzugsweise F. Die resultierenden Reste schließen auch perfluorierte Reste ein. Bei Einfachsubstitution kann der Fluor- oder Chlorsubstituent in beliebiger Position sein, vorzugsweise jedoch in ω -Position.

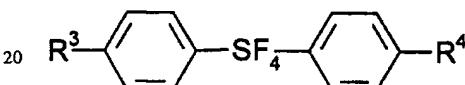
5 Verbindungen der Formel I mit verzweigter Flügelgruppe R^1 und/oder R^2 können gelegentlich wegen einer besseren Löslichkeit in den üblichen flüssigkristallinen Basismaterialien von Bedeutung sein, insbesondere aber als chirale Dotierstoffe, wenn sie optisch aktiv sind. Smektische Verbindungen dieser Art eignen sich als Komponenten für ferroelektrische Materialien.

10 Verzweigte Gruppen dieser Art enthalten in der Regel nicht mehr als eine Kettenverzweigung. Bevorzugte verzweigte Reste R^1 und/oder R^2 sind Isopropyl, 2-Butyl (= 1-Methylpropyl), Isobutyl (= 2-Methylpropyl), 2-Methylbutyl, Isopentyl (= 3-Methylbutyl), 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylpentyl, Isoproxy, 2-Methylproxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 2-Methylpentyloxy, 3-Methylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, 1-Methylhexyloxy, 1-Methylheptyloxy.

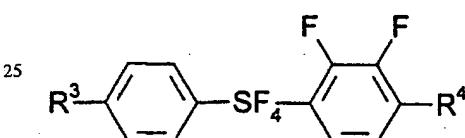
15 Formel I umfaßt sowohl die Racemate dieser Verbindungen als auch die optischen Antipoden sowie deren Gemische.

Unter diesen Verbindungen der Formel I sowie den Unterformeln sind diejenigen bevorzugt, in denen mindestens einer der darin enthaltenden Reste eine der angegebenen bevorzugten Bedeutungen hat.

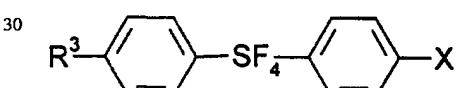
20 Einige ganz besonders bevorzugte kleinere Gruppen von Verbindungen der Formel I sind diejenigen der Teilformeln I44 bis I84:



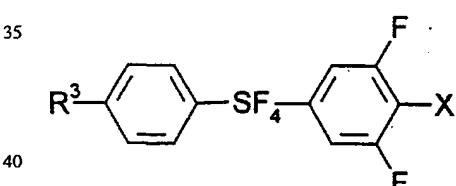
I44



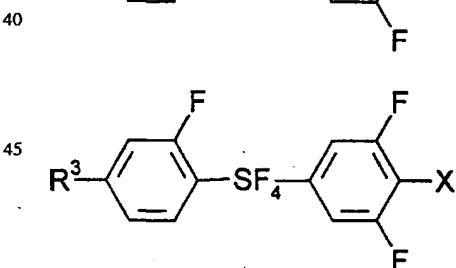
I45



I46



I47

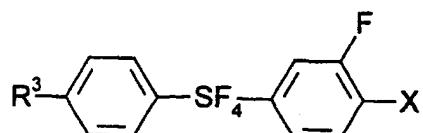
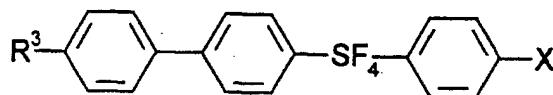
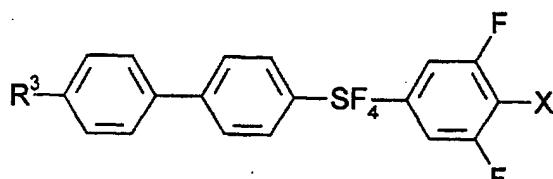
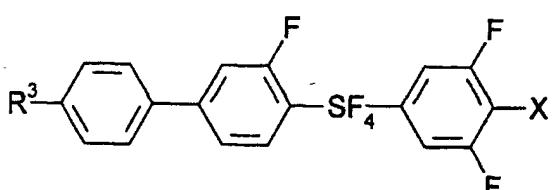
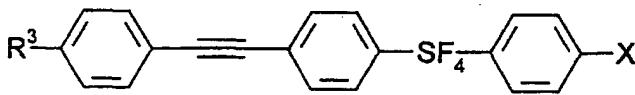
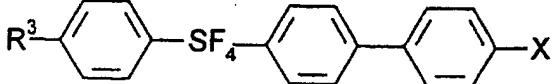
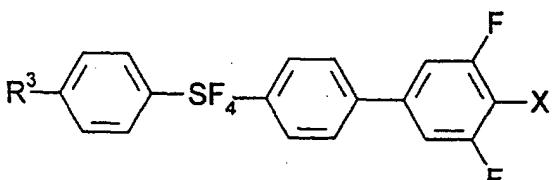
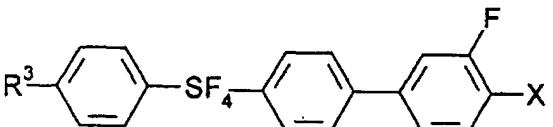
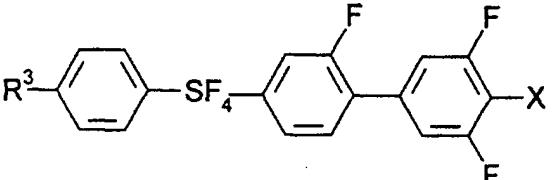


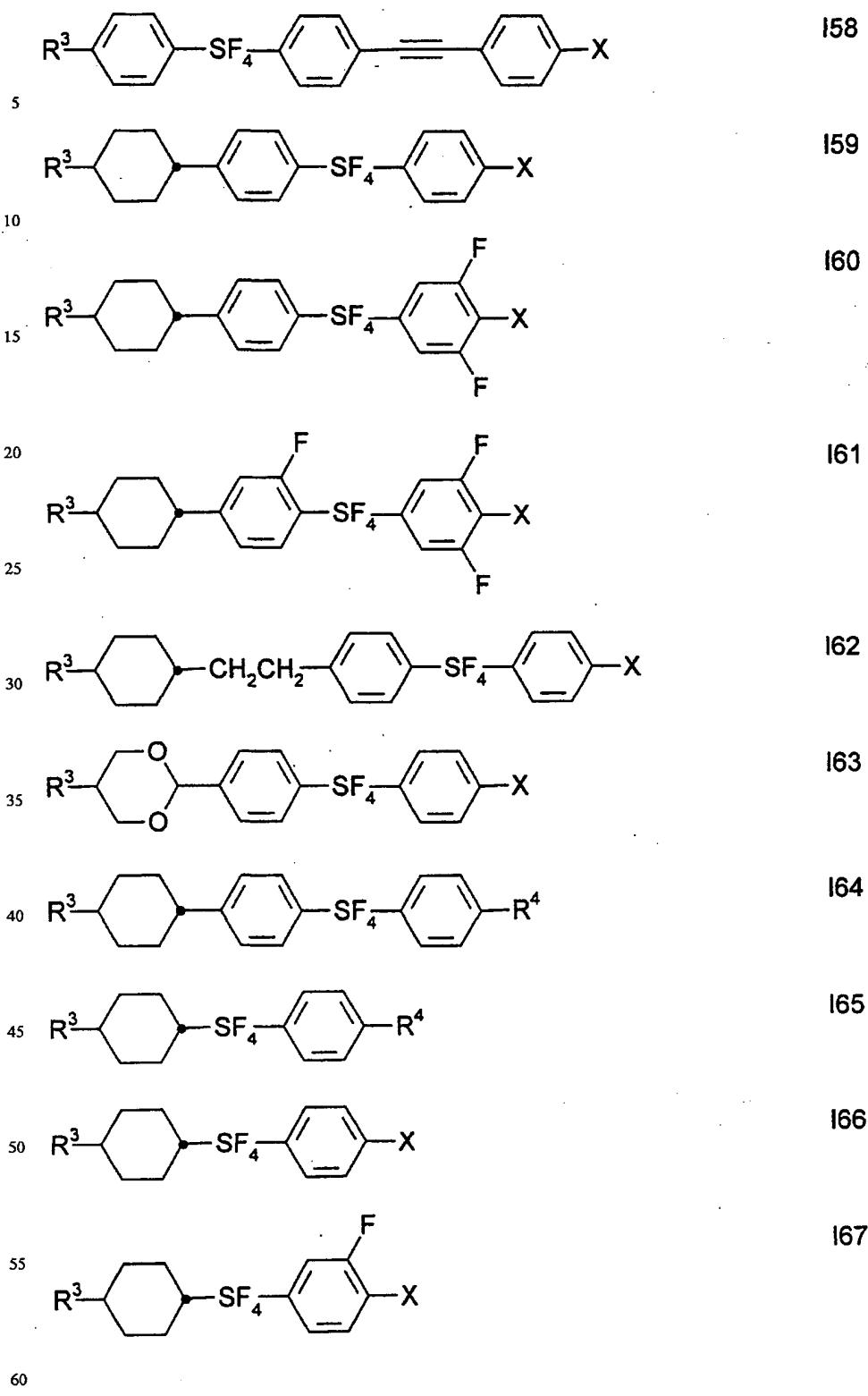
I48

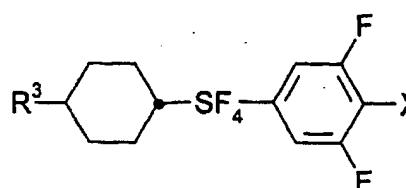
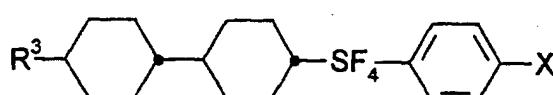
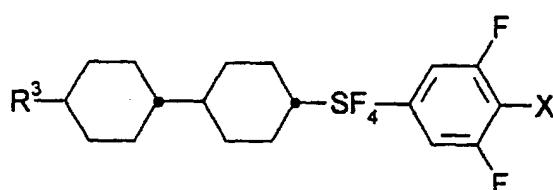
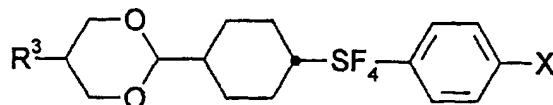
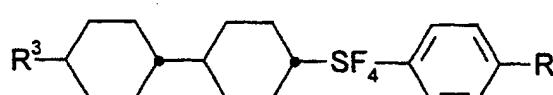
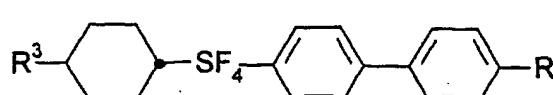
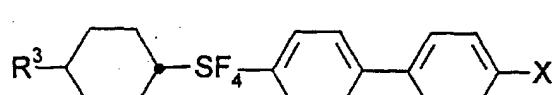
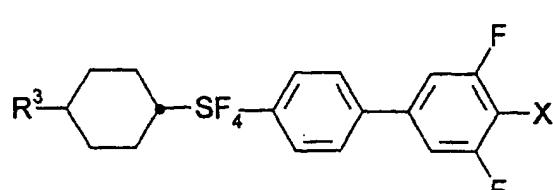
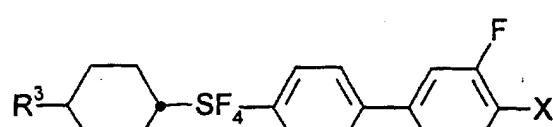
55

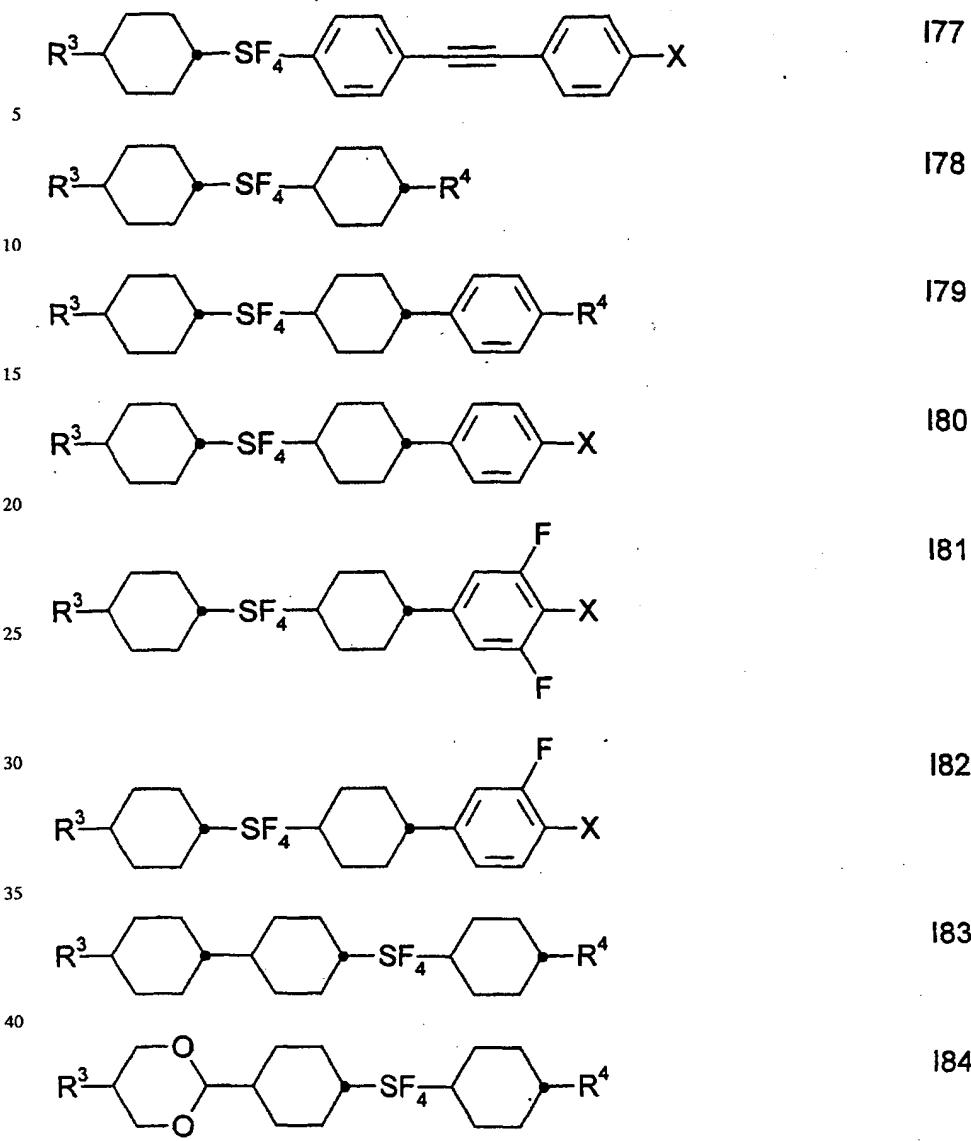
60

65

	I49	5
	I50	10
	I51	15
	I52	20
	I53	30
	I54	35
	I55	40
	I56	45
	I57	50
		60
		65



	I68	5
	I69	10
	I70	15 20
	I71	25
	I72	30
	I73	35
	I74	40
	I75	45 50
	I76	55 60 65



worin R³ und R⁴ die Bedeutung Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 7 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 7 C-Atomen, insbesondere Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 5 C-Atomen aufweisen.

O bedeutet F, CN, OCF₃, OCCH₂, OCHFCF₃ oder OCF₂CF₃, insbesondere F, CN, OCF₃ oder OCCH₂.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen dieser Gruppe sind die der Formeln I44, I47, I51, I52, I57, I62, I63, I64,

50 I67, I72, I75, I78 und I80.

Die Verbindungen der Formel I werden nach an sich bekannten Methoden dargestellt, wie sie in der Literatur (z. B. in den Standardwerken wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) beschrieben sind und zwar unter Reaktionsbedingungen, die für die genannten Umsetzungen bekannt und geeignet sind.

Dabei kann man von an sich bekannten, hier nicht näher erwähnten Varianten gebrauch machen

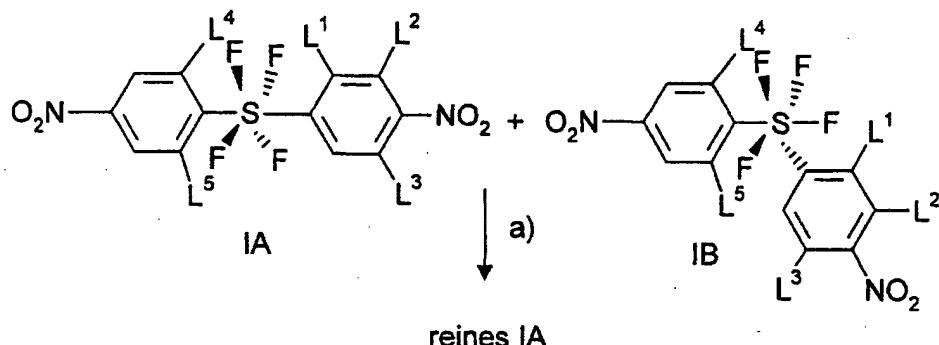
55 Die Herstellung der Verbindungen der Formel I erfolgt erfundsgemäß in der Weise, daß ein entsprechendes Diphenylsulfan, das kommerziell erhältlich oder nach bekannten Verfahren herstellbar ist (z. B. Houben Weyl; Methoden der Organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart) vorzugsweise 4,4'-Dinitrodiphenylsulfan mittels eines geeigneten Fluorierungsreagens, bevorzugt einer Mischung von Fluor in einem Inertgas, insbesondere von Fluor in Stickstoff oder Argon fluoriert wird. Bevorzugt wird eine 1 Vol.%ige bis 30 Vol.%ige Mischung von Fluor in Inertgas verwendet.

60 Die Fluorierung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von -80 bis +80°C, insbesondere bei Temperaturen von -30 bis +30°C in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels wie z. B Acetonitril, Chloroform, Dichlormethan und/oder fluorierter Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise wird dabei in Gegenwart von anorganischen Fluoriden wie Alkali- oder Eralkalifluoriden fluoriert. Bevorzugt werden Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Rubidiumfluorid oder Cäsiumfluorid verwendet. Bei sorgfältigem Ausschluß von Wasser-, Alkohol, HF- und Sauerstoffspuren kann auch auf die Zugabe von anorganischen Fluoriden verzichtet werden. Vorzugsweise wird nach Fluorierung das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand gegebenenfalls in einem Lösungsmittel aufgenommen, das das anorganische Fluorid ungelöst zurückläßt. Nach erneuter Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand durch Chromatographie oder Kristallisation aufgearbeitet.

DE 100 08 505 A 1

Bei der Fluorierung des jeweiligen 4,4'-Dinitrodiphenylsulfans entsteht sowohl das trans-Isomere IA als auch das cis-Isomere IB entsprechend dem folgenden Schema:



a) Kat. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, CH_2Cl_2 , 0°C bis RT.

Durch fraktionierende Kristallisation oder Chromatographie ist es möglich, die Isomeren zu trennen. Vorzugsweise erfolgt die Chromatographie zur Trennung der Isomeren an Kieselgel, wobei als Eluens ein halogeniertes Lösungsmittel, vorzugsweise Trichlorethylen, verwendet wird.

Bevorzugt erfolgt die Trennung der Isomeren durch Kristallisation aus Kohlenwasserstoffen wie z. B. Toluol oder Nitralien wie z. B. Acetonitril oder einem halogenierten Lösungsmittel, vorzugsweise Chloroform.

Es ist ebenfalls möglich, das cis-Isomere IB durch Behandlung mit einer Lewis-Säure in das trans-Isomere IA zu überführen. Bevorzugt werden Fluor-haltige Lewis-Säuren eingesetzt, wie z. B. Bortrifluorid, AsF_5 oder SbF_5 , insbesondere Bortrifluorid.

Die Isomerisierung erfolgt erfundungsgemäß bevorzugt in der Weise, daß man die Isomerenmischung in einem geeigneten Lösungsmittel löst oder suspendiert und bei Temperaturen von -80 bis $+100^\circ\text{C}$, vorzugsweise -30 bis $+50^\circ\text{C}$, mit einer Lewis-Säure behandelt.

Als Lösungsmittel für die Isomerisierung kommen bevorzugt halogenierte Kohlenwasserstoffe wie z. B. Dichlormethan oder Chloroform in Betracht.

Die terminalen Nitrogruppen der Verbindungen IA und IB können durch literaturbekannte Methoden in die anderen Substituenten der Verbindungen der Formel I umgewandelt werden.

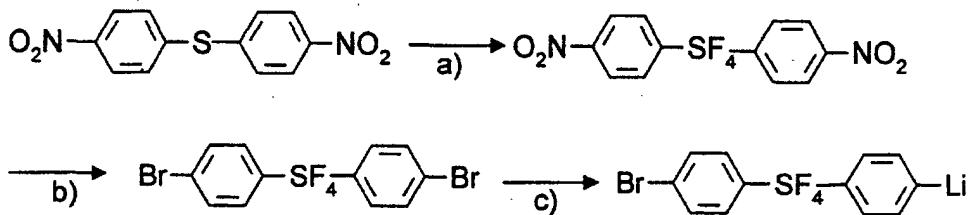
Das Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formeln IA und IB sowie die Isomerisierung der Verbindungen der Formel IB in die Verbindungen der Formel IA ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die Ausgangsstoffe können gewünschtenfalls auch in situ gebildet werden, derart, daß man sie aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert, sondern sofort weiter zu den Verbindungen der Formel I umsetzt.

Die Synthese der Verbindungen der Formel I worin A^1 und/oder A^4 axial fluoriertes Cyclohexan bedeutet, kann durch Anwendung von Fluorwasserstoff unter Druck oder durch Amin-Fluorwasserstoff-Addukte bewirkt werden (z. B. A. V. Grosse, C. B. Linn, J. Org. Chem. 3, (1938) 26; G. A. Olah, M. Nojima, I. Kerekes, Synthesis, (1973) 779; G. A. Olah, X.-Y. Li, Q. Wang, G. K. S. Prakash, Synthesis (1993) 693).

Die erfundungsgemäßen Verbindungen können z. B. nach folgenden Reaktionsschemata hergestellt werden:

Schema 1

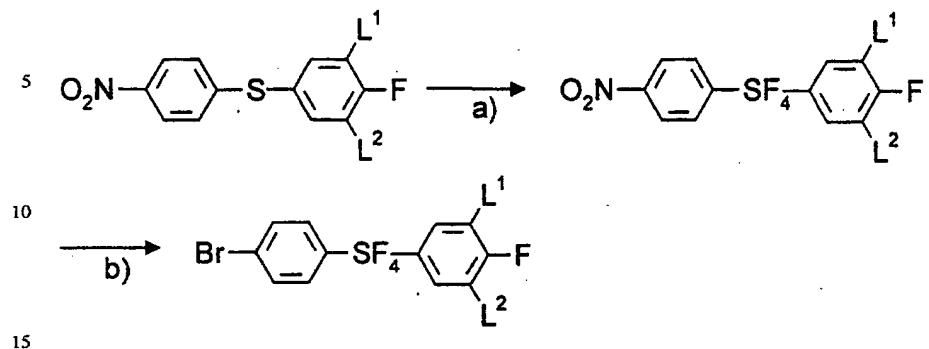


a) 10 % F_2/N_2 , CH_3CN , -5°C .

b) 1. H_2 , 5 % Pd-C, THF;
2. HBr , NaNO_2 , 5°C ;
3. CuBr ;

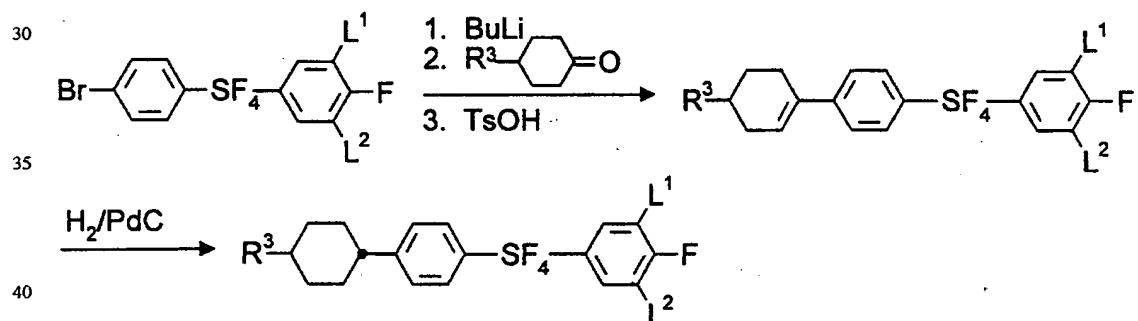
c) 1 Äquiv. BuLi , THF, -78°C .

Schema 2

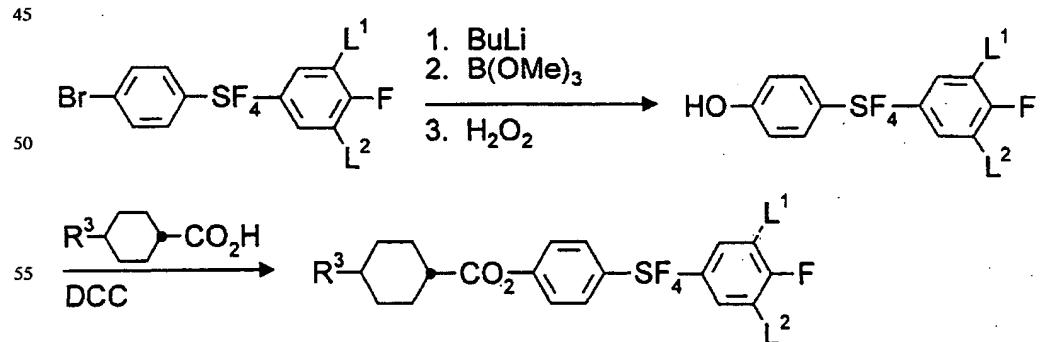


20 a) 10 % F₂/N₂, CH₃CN, -5 °C
 b) 1. H₂, 5 % Pd-C, THF;
 2. HBr, NaNO₂, 5 °C;
 25 3. CuBr.

Schema 3



Schema 4

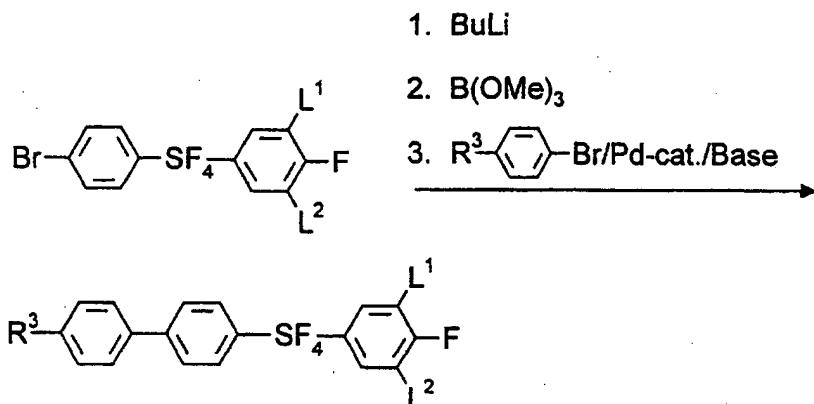


60

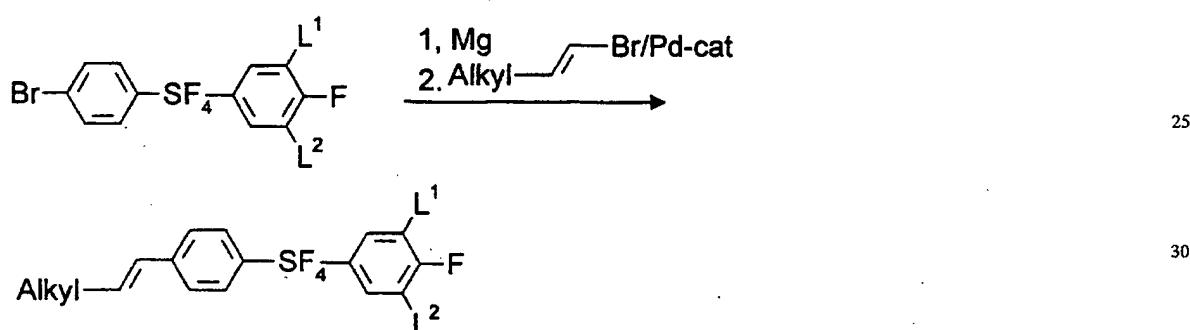
65

DE 100 08 505 A 1

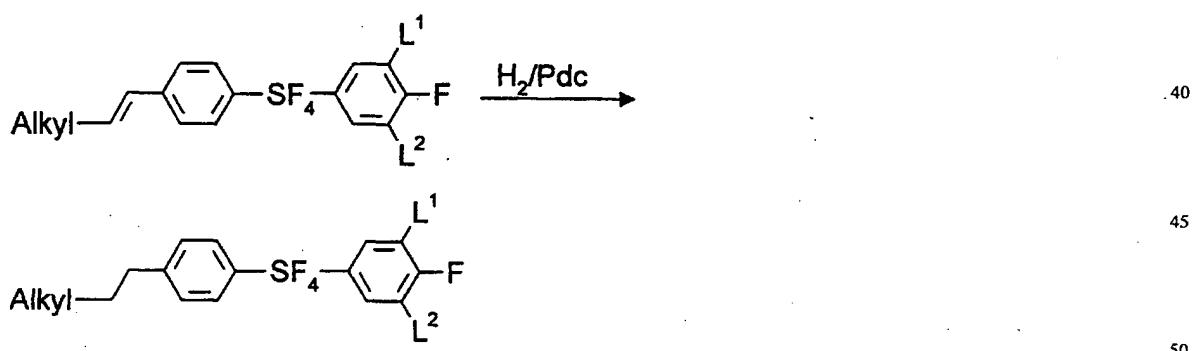
Schema 5



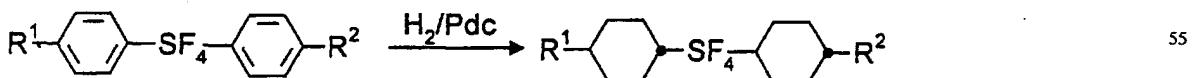
Schema 6



Schema 7



Schema 8



worin R^1 , R^2 , R^3 , L^1 und L^2 die oben angegebene Bedeutung aufweisen.

Ester der Formel I können auch durch Veresterung entsprechender Carbonsäuren (oder ihrer reaktionsfähigen Derivate) mit Alkoholen bzw. Phenolen (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) oder nach der DCC-Methode (DCC = Dicyclohexylcarbodiimid) erhalten werden.

Die entsprechenden Carbonsäuren und Alkohole sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verfahren hergestellt werden.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Carbonsäuren eignen sich insbesondere die Säurehalogenide, vor allem die Chloride und Bromide, ferner die Anhydride, Azide oder Ester, insbesondere Alkylester mit 1–4 C-Atomen in der Alkylgruppe.

Als reaktionsfähige Derivate der genannten Alkohole kommen insbesondere die entsprechenden Metallalkoholate,

60

65

DE 100 08 505 A 1

vorzugsweise eines Alkalimetalls wie Na oder K, in Betracht.

Die Veresterung wird vorteilhaft in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt. Gut geeignet sind insbesondere Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, THF, Dioxan oder Anisol, Ketone wie Aceton, Butanon oder Cyclohexanon, Amide wie DMF oder Phosphorsäurehexamethyltriamid, Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylol, Halogenkohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlorethylen und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan. Mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel können gleichzeitig vorteilhaft zum azeotropen Abdestillieren des bei der Veresterung gebildeten Wassers verwendet werden. Gelegentlich kann auch ein Überschuß einer organischen Base, z. B. Pyridin, Chinolin oder Triethylamin, als Lösungsmittel für die Veresterung angewandt werden. Die Veresterung kann auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels, z. B. durch einfaches Erhitzen der Komponenten in Gegenwart von Natriumacetat, durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich zwischen -50°C und +250°C, vorzugsweise zwischen -20°C und +80°C. Bei diesen Temperaturen sind die Veresterungsreaktionen in der Regel nach 15 Minuten bis 48 Stunden beendet.

Im einzelnen hängen die Reaktionsbedingungen für die Veresterung weitgehend von der Natur der verwendeten Ausgangsstoffe ab. So wird eine freie Carbonsäure mit einem freien Alkohol in der Regel in Gegenwart einer starken Säure, beispielsweise einer Mineralsäure wie Salzsäure oder Schwefelsäure, umgesetzt. Eine bevorzugte Reaktionsweise ist die Umsetzung eines Säureanhydrids oder insbesondere eines Säurechlorids mit einem Alkohol, vorzugsweise in einem basischen Milieu, wobei als Basen insbesondere Alkalimetallhydroxide wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate wie Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat, Alkalimetallacetate wie Natrium- oder Kaliumacetat, Erdalkalimetallhydroxide wie Calciumhydroxid oder organische Basen wie Triethylamin, Pyridin, Lutidin, Kollidin oder Chinolin von Bedeutung sind. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Veresterung besteht darin, daß man den Alkohol zunächst in das Natrium- oder Kaliumalkoholat überführt, z. B. durch Behandlung mit ethanolischem Natron- oder Kalilauge, dieses isoliert und mit einem Säureanhydrid oder insbesondere Säurechlorid umsetzt.

Nitrile können durch Austausch von Halogenen mit Kupfercyanid oder Alkalicyanid erhalten werden.

Ether der Formel I sind durch Veretherung entsprechender Hydroxyverbindungen, erhältlich, wobei die Hydroxyverbindung zweckmäßig zunächst in ein entsprechendes Metallderivat, z. B. durch Behandeln mit NaH, NaNH₂, NaOH, KOH, Na₂CO₃ oder K₂CO₃ in das entsprechende Alkalimetallalkoholat übergeführt wird. Dieses kann dann mit dem entsprechenden Alkyhalogenid, -sulfonat oder Dialkylsulfat umgesetzt werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie z. B. Aceton, 1,2-Dimethoxythan, DMF oder Dimethylsulfoxid oder auch mit einem Überschuß an wäßriger oder wäßrig-alkoholischer NaOH oder KOH bei Temperaturen zwischen etwa 20°C und 100°C.

Die metallorganischen Verbindungen stellt man beispielsweise durch Metall-Halogenaustausch (z. B. nach Org. React. 6, 339-366 (1951)) zwischen der entsprechenden Halogen-Verbindung und einer lithiumorganischen Verbindung wie vorzugsweise tert-Butyllithium oder Lithium-Naphthalenid oder durch Umsatz mit Magnesiumspänen her.

Darüberhinaus können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden, indem man eine Verbindung, die sonst der Formel I entspricht, aber an Stelle von H-Atomen eine oder mehrere reduzierbare Gruppen und/oder C-C-Bindungen enthält, reduziert.

Als reduzierbare Gruppen kommen vorzugsweise Carbonylgruppen in Betracht, insbesondere Ketogruppen, ferner z. B. freie oder veresterte Hydroxygruppen oder aromatisch gebundene Halogenatome. Bevorzugte Ausgangsstoffe für die Reduktion sind Verbindungen entsprechend der Formel I, die aber an Stelle eines Cyclohexanringes einen Cyclohexenring oder Cyclohexanonring und/oder an Stelle einer -CH₂CH₂-Gruppe eine -CH=CH-Gruppe und/oder an Stelle einer -CH₂-Gruppe eine -CO-Gruppe und/oder an Stelle eines H-Atoms eine freie oder eine funktionell (z. B. in Form ihres p-Toluolsulfonats) abgewandelte OH-Gruppe enthalten.

Die Reduktion kann z. B. erfolgen durch katalytische Hydrierung bei Temperaturen zwischen etwa 0°C und etwa 200°C sowie Drucken zwischen etwa 1 und 200 bar in einem inerten Lösungsmittel, z. B. einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol, einem Ether wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Tetrahydrofuran (THF) oder Dioxan, einem Ester wie Ethylacetat, einer Carbonsäure wie Essigsäure oder einem Kohlenwasserstoff wie Cyclohexan. Als Katalysatoren eignen sich zweckmäßig Edelmetalle wie Pt oder Pd, die in Form von Oxiden (z. B. PtO₂, PdO), auf einem Träger (z. B. Pd auf Kohle, Calciumcarbonat oder Strontiumcarbonat) oder in feinverteilter Form eingesetzt werden können.

Ketone können auch nach den Methoden von Clemmensen (mit Zink, amalgamiertem Zink oder Zinn und Salzsäure, zweckmäßig in wäßrigalkoholischer Lösung oder in heterogener Phase mit Wasser/Toluol bei Temperaturen zwischen etwa 80 und 120°C) oder Wolff-Kishner (mit Hydrazin, zweckmäßig in Gegenwart von Alkali wie KOH oder NaOH in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Diethylenglykol oder Triethylenglykol bei Temperaturen zwischen etwa 100 und 200°C) zu den entsprechenden Verbindungen der Formel I, die Alkylgruppen und/oder -CH₂CH₂-Brücken enthalten, reduziert werden.

Weiterhin sind Reduktionen mit komplexen Hydriden möglich. Beispielsweise können Arylsulfonyloxygruppen mit LiAlH₄ reduktiv entfernt werden, insbesondere p-Toluolsulfonyloxyethylgruppen zu Methylgruppen reduziert werden, zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel wie Diethylether oder THF bei Temperaturen zwischen etwa 0 und 100°C.

Doppelbindungen können mit NaBH₄ oder Tributylzinnhydrid in Methanol hydriert werden.

Die Ausgangsmaterialien sind entweder bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Medien enthalten vorzugsweise neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen als weitere Bestandteile 2 bis 40, insbesondere 4 bis 30 Komponenten. Ganz besonders bevorzugt enthalten diese Medien neben einer oder mehreren erfindungsgemäßen Verbindungen 7 bis 25 Komponenten. Diese weiteren Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus nematischen oder nematogenen (monotropen oder isotropen) Substanzen, insbesondere Substanzen aus den Klassen der Azoxybenzole, Benzylidenaniline, Biphenyle, Terphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylbenzoate, Cyclohexancarbonsäure-phenyl- oder cyclohexylester, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylbenzoësäure, Phenyl- oder Cyclohexylester der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Cyclohexyl-phenyle-

DE 100 08 505 A 1

ster der Benzoësäure, der Cyclohexancarbonsäure, bzw. der Cyclohexylcyclohexancarbonsäure, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Phenylcyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexane, Cyclohexylcyclohexylcyclohexene, 1,4-Bis-cyclohexylbenzole, 4,4'-Bis-cyclohexylbiphenyle, Phenyl- oder Cyclohexylpyrimidine, Phenyl- oder Cyclohexylpyridine, Phenyl- oder Cyclohexyldioxane, Phenyl- oder Cyclohexyl-1,3-dithiane, 1,2-Diphenylethane, 1,2-Dicyclohexylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexylethane, 1-Cyclohexyl-2-(4-phenyl-cyclohexyl)-ethane, 1-Cyclohexyl-2-biphenylethane, 1-Phenyl-2-cyclohexyl-phenylethane, gegebenenfalls halogenierten Stilbene, Benzylphenylether, Tolane und substituierten Zimtsäuren. Die 1,4-Phenylengruppen in diesen Verbindungen können auch fluoriert sein.

Die wichtigsten als weitere Bestandteile erfundungsgemäßer Medien in Frage kommenden Verbindungen lassen sich durch die Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 charakterisieren:

R'-L-E-R" 1

10

R'-L-COO-E-R" 2

R'-L-OOC-E-R" 3

R'-L-CH₂CH₂-E-R" 4

R'-L-C≡C-E-R" 5

In den Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeuten L und E, die gleich oder verschieden sein können, jeweils unabhängig von einander einen bivalenten Rest aus der aus -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G-Phe- und -G-Cyc- sowie deren Spiegelbilder gebildeten Gruppe, wobei Phe unsubstituiertes oder durch Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Cyc trans-1,4-Cyclohexylen oder 1,4-Cyclohexylen, Pyr Pyrimidin-2-5-diyl oder Pyridin-2,5-diyl, Dio 1,3-Dioxan-2,5-diyl und G 2-(trans-1,4-Cyclohexyl)-ethyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl oder 1,3-Dioxan-2,5-diyl bedeuten.

Vorzugsweise ist einer der Reste L und E Cyc, Phe oder Pyr. E ist vorzugsweise Cyc, Phe oder Phe-Cyc. Vorzugsweise enthalten die erfundungsgemäßen Medien eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin L und E ausgewählt sind aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und gleichzeitig eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin einer der Reste L und E ausgewählt ist aus der Gruppe Cyc, Phe und Pyr und der andere Rest ausgewählt ist aus der Gruppe -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-, und gegebenenfalls eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus den Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5, worin die Reste L und E ausgewählt sind aus der Gruppe -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G-Phe- und -G-Cyc-.

R' und/oder R" bedeuten jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 C-Atomen, -F, -Cl, -CN, -NCS, -(O)CH_{3-(k+1)}F_kCl_i, wobei i 0 oder 1 und k und 1, 2 oder 3 sind.

30

R' und R" bedeuten in einer kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkenyloxy oder Alkanoyloxy mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen. Im folgenden wird diese kleinere Untergruppe Gruppe A genannt und die Verbindungen werden mit den Teilformeln 1a, 2a, 3a, 4a und 5a bezeichnet. Bei den meisten dieser Verbindungen sind R' und R" voneinander verschieden, wobei einer dieser Reste meist Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl ist.

35

In einer anderen als Gruppe B bezeichneten kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -F, -Cl, -NCS oder -(O)CH_{3-(k+1)}F_kCl_i, wobei i 0 oder 1 und k und 1, 2 oder 3 sind; die Verbindungen, in denen R" diese Bedeutung hat, werden mit den Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b bezeichnet. Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b, in denen R" die Bedeutung -F, -Cl, -NCS, -CF₃, -OCHF₂ oder -OCF₃ hat.

40

In den Verbindungen der Teilformeln 1b, 2b, 3b, 4b und 5b hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkenyl, Alkoxy oder Alkoxyalkyl.

In einer weiteren kleineren Untergruppe der Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 bedeutet R" -CN; diese Untergruppe wird im folgenden als Gruppe C bezeichnet und die Verbindungen dieser Untergruppe werden entsprechend mit Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c beschrieben. In den Verbindungen der Teilformeln 1c, 2c, 3c, 4c und 5c hat R' die bei den Verbindungen der Teilformeln 1a-5a angegebene Bedeutung und ist vorzugsweise Alkyl, Alkoxy oder Alkenyl.

45

Neben den bevorzugten Verbindungen der Gruppen A, B und C sind auch andere Verbindungen der Formeln 1, 2, 3, 4 und 5 mit anderen Varianten der vorgesehenen Substituenten gebräuchlich. Alle diese Substanzen sind nach literaturbekannten Methoden oder in Analogie dazu erhältlich.

Die erfundungsgemäßen Medien enthalten neben erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel I vorzugsweise eine oder mehrere Verbindungen, welche ausgewählt werden aus der Gruppe A und/oder Gruppe B und/oder Gruppe C. Die Massenanteile der Verbindungen aus diesen Gruppen an den erfundungsgemäßen Medien sind vorzugsweise:

50

Gruppe A: 0 bis 90%, vorzugsweise 20 bis 90%, insbesondere 30 bis 90%

Gruppe B: 0 bis 80%, vorzugsweise 10 bis 80%, insbesondere 10 bis 65%

Gruppe C: 0 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 80%, insbesondere 5 bis 50%

55

wobei die Summe der Massenanteile der in den jeweiligen erfundungsgemäßen Medien enthaltenen Verbindungen aus den Gruppen A und/oder B und/oder C vorzugsweise 5%-90% und insbesondere 10% bis 90% beträgt.

Die erfundungsgemäßen Medien enthalten vorzugsweise 1 bis 40%, insbesondere vorzugsweise 5 bis 30% der erfundungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin bevorzugt sind Medien, enthaltend mehr als 40%, insbesondere 45 bis 90% an erfundungsgemäßen Verbindungen. Die Medien enthalten vorzugsweise drei, vier oder fünf erfundungsgemäße Verbindungen.

60

Die Herstellung der erfundungsgemäßen Medien erfolgt in an sich üblicher Weise. In der Regel werden die Komponenten ineinander gelöst, zweckmäßig bei erhöhter Temperatur. Durch geeignete Zusätze können die flüssigkristallinen Phasen nach der Erfindung so modifiziert werden, daß sie in allen bisher bekannt gewordenen Arten von Flüssigkristall-anzeigeelementen verwendet werden können. Derartige Zusätze sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur ausführlich beschrieben (H. Kelker/R. Hatz, Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim, 1980). Beispielsweise können pleochroitische Farbstoffe zur Herstellung farbiger Guest-Host-Systeme oder Substanzen zur Veränderung der dielektrischen Anisotropie, der Viskosität und/oder Orientierung der nematischen Phasen zugesetzt werden.

65

DE 100 08 505 A 1

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen. Vor- und nachstehend bedeuten Prozentangaben Gewichtsprozent. Alle Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben. Fp. bedeutet Schmelzpunkt Klp. = Klärpunkt. Ferner bedeuten K = kristalliner Zustand, N = nematische Phase, Sm = smektische Phase und I = isotrope Phase.

5 Die Angaben zwischen diesen Symbolen stellen die Übergangstemperaturen dar. Δn bedeutet optische Anisotropie (589 nm 20°C) und $\Delta \epsilon$ die dielektrische Anisotropie (1 kHz, 20°C).

An- und $\Delta \epsilon$ -Werte der erfundungsgemäßen Verbindungen wurden durch Extrapolation aus flüssigkristallinen Mischungen erhalten, die zu 10% aus der jeweiligen erfundungsgemäßen Verbindung und zu 90% aus dem kommerziell erhältlichen Flüssigkristall ZLI 4792 (Fa. Merck, Darmstadt) bestanden.

10 Die Viskosität (mm²/sec) wurde bei 20°C bestimmt.

"Übliche Aufarbeitung" bedeutet: man gibt gegebenenfalls Wasser hinzu, extrahiert mit Methylenchlorid, Diethylether oder Toluol, trennt ab, trocknet die organische Phase, dampft ein und reinigt das Produkt durch Destillation unter reduziertem Druck oder Kristallisation und/oder Chromatographie.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

15 THF Tetrahydrofuran

KOtBu Kalium-tert.-butylat

RT Raumtemperatur

MTB-Ether Methyl-tert.-butylether

20

Beispiel 1

4,4'-Dinitrodiphenyltetrafluorsulfuran

Eine Suspension von 20 g 4,4'-Dinitrodiphenylsulfan und 50 g NaF (sprühgetrocknet) in trockenem Acetonitril wird auf -10°C gekühlt. Man leitet bis zum Ende der Reaktion (GC- oder HPLC-Kontrolle) einen Strom von 10% Fluor in Stickstoff durch die Lösung, so daß die Temperatur zwischen -5 und +2°C bleibt. Nach Spülen der Lösung mit Stickstoff wird unter Wasserausschluß zur Trockne eingetrocknet. Der Rückstand wird mehrfach mit heißem CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten CHCl₃-Phasen werden eingetrocknet und der Rückstand zweimal aus Acetonitril umkristallisiert (20 g Isomerenmischung elementaranalysenrein; m. p. > 180°C Zers.). Die Trennung der Isomeren kann chromatographisch oder durch 25 Kristallisation geschehen (Trichlorethylen; Kieselgel; trans-Isomeren IA eluiert zuerst) IA: Fp. 249°C Zers.; ¹H NMR (300 MHz, d₆-DMSO, 303 K): δ = 8.31 (d, 4H, J = 12 Hz), 8.42 (d, 4H, J = 12 Hz); ¹⁹F NMR (280 MHz, d₆-DMSO, 303 K): δ = 48.1 (s); MS (EI): m/z 352 [M⁺], 333 [M⁺-F], 95 [PhF-, basepeak]. IB: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 303 K): δ = 7.74 (d, 4H, J = 10 Hz), 8.22 (d, 4H, J = 10 Hz); ¹⁹F NMR (280 MHz, CDCl₃, 303 K): δ = 43.5 (t, 2F, J = 99 Hz), 14.4 (t, 2F, J = 99 Hz); MS (EI): m/z = 352 [M⁺], 333 [M⁺-F], 276 (basepeak).

30

Isomerisierung der Mischung zum reinen trans-Isomer IA

1 g Isomerenmischung (IA/IB 15 : 85) wird in 20 ml CH₂Cl₂ suspendiert und unter Wasserausschluß mit 0.1 ml BF₃-Etherat versetzt. Man läßt auf RT kommen und röhrt 30 Min. Die Suspension wird eingetrocknet und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert, wodurch das reine trans-Isomer IA erhalten wird.

Durch nachfolgende Hydrierung und Sandmeyerreaktion wird nach Standardverfahren 4,4'-Dibromdiphenyltetrafluorsulfuran erhalten.

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfundungsgemäßen Verbindungen erhalten:

45

50

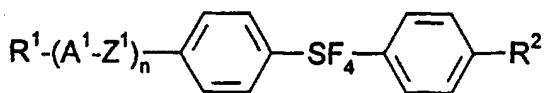
55

60

65

DE 100 08 505 A 1

Beispiel 2-18



5

R ¹	(A ¹ -Z ¹) _n	R ²	
(2) n-Pentyloxy	—	n-Propyl	10
(3) n-Propyl (Δε 0.3, Δn 0.133)	—	n-Propyl	
(4) n-Pentyl	—	CF ₃	15
(5) n-Propyl (Δε 3.8, Δn 0.129)	—	F	
(6) n-Propyl (Δε 21, Δn 0.190)	—	CN	20
(7) n-Pentyl		F	
(8) CN		n-Propyl	25
(9) F		CHFCF ₃	30
(10) OCF ₃		n-Propyl	
(11) F		n-Propyl	35
(12) OCHF ₂		n-Propyl	40
(13) n-Propyl		n-Propyl	45
(14) Ethoxy		Methyl	50
(15) Hexyloxy		n-Propyloxy	55
(16) n-Pentyl		n-Propyloxy	60
(17) n-Propyl		n-Propyl	
(18) n-Propyl		CN	65

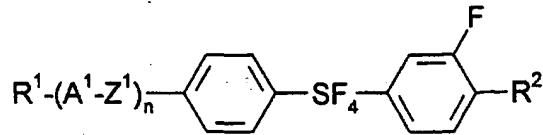
DE 100 08 505 A 1

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

Beispiel 19-28

5

10



	R^1	$(A^1-Z^1)_n$	R^2
15	(19) n-Pentyloxy	—	F
	(20) n-Propyl	—	OCF_3
20	(21) n-Pentyl	—	OCF_3
	(22) Ethoxy	—	F
	(23) n-Pentyl	—	CN
25	(24) n-Pentyl		F
	(25) n-Hexyloxy		CN
30	(26) n-Pentyl		F
	(27) n-Propyl		OCF_3
35	(28) n-Propyl		CN

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

45

50

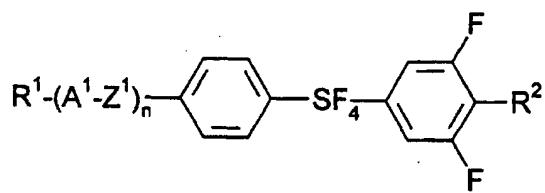
55

60

65

DE 100 08 505 A 1

Beispiel 29-39



5

10

	R^1	$(\text{A}^1\text{-}\text{Z}^1)_n$	R^2	
(29)	n-Pentyloxy	—	F	15
(30)	n-Propyl	—	OCF_3	
(31)	n-Pentyl	—	OCF_3	
(32)	Ethoxy	—	F	20
(33)	n-Pentyl	—	OCHF_2	
(34)	n-Pentyl		F	25
(35)	n-Pentyl		CN	
(36)	n-Hexyloxy		F	30
(37)	n-Pentyl	COO—	OCF_3	35
(38)	n-Propyl		F	40
(39)	n-Propyl		CN	

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

45

50

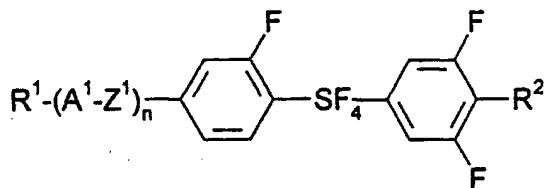
55

60

65

Beispiel 40-51

5



10

	R^1	$(A^1-Z^1)_n$	R^2
15	(40) n-Pentyloxy	—	F
	(41) n-Propyl	—	OCF_3
	(42) n-Pentyl	—	OCF_3
20	(43) Ethoxy	—	F
	(44) n-Pentyl	—	CN
25	(45) n-Pentyl		F
	(46) n-Butyl		CN
30	(47) n-Propyl		OCF_3
	(48) n-Hexyloxy		CN
	(49) n-Pentyl		OCF_3
40	(50) n-Propyl		OCHF_2
	(51) n-Propyl		CN

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

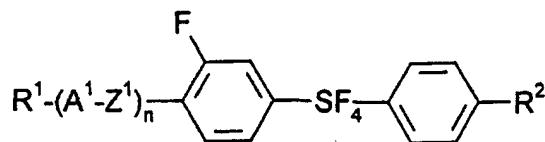
50

55

60

65

Beispiel 52-58



10

	R^1	$(\text{A}^1-\text{Z}^1)_n$	R^2	
(52)	n-Pentyl		F	15
(53)	CN		n-Propyl	20
(54)	F		n-Propyloxy	
(55)	OCF_3		n-Propyl	25
(56)	F		n-Propyl	30
(57)	OCHF_2		n-Propyl	35
(58)	n-Propyl		n-Propyl	40

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

45

50

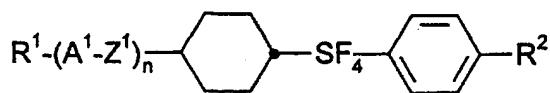
55

60

65

Beispiel 59-75

5



10

 R^1 $(A^1-Z^1)_n$ R^2

15

(59) n-Pentyloxy

—

n-Propyl

15

(60) n-Propyl

—

OCF₃

20

(61) n-Pentyl

—

CF₃

25

(62) Ethoxy

—

F

25

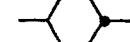
(63) n-Pentyl

—

n-Pentyloxy

30

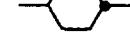
(64) n-Pentyl



F

35

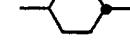
(65) Ethyl



CN

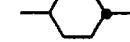
40

(66) n-Propyloxy

OCF₃

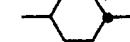
45

(67) n-Butyl

OCHF₂

50

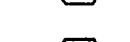
(68) n-Pentyl



n-Propyl

55

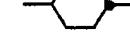
(69) Methyl



n-Propyl

60

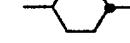
(70) n-Propyl



n-Propyl

65

(71) Ethoxy



Methyl

70

(72) Hexyloxy



F

75

(73) n-Pentyl



CN

80

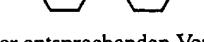
(74) n-Propyl



n-Propyl

85

(75) n-Propyl



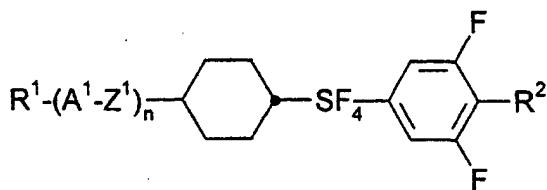
n-Propyl

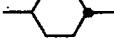
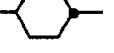
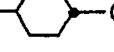
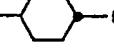
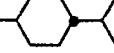
Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

65

DE 100 08 505 A 1

Beispiel 76-88



	R^1	$(\text{A}^1-\text{Z}^1)_n$	R^2	
(76)	n-Propyl ($\Delta\epsilon$ 10.5, Δn 0.102)	—	F	15
(77)	n-Pentyl	—	OCF_3	20
(78)	Ethoxy	—	F	
(79)	n-Pentyl		F	25
(80)	Ethyl		CN	
(81)	n-Propyloxy		OCF_3	30
(82)	n-Butyl		OCHF_2	
(83)	n-Pentyl		CN	35
(84)	Methyl		F	40
(85)	n-Propyl		F	
(86)	Hexyloxy	 — CH_2CH_2	F	45
(87)	n-Pentyl	 — COO —	CN	
(88)	n-Propyl	 — 	n-Propyl	50

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfahrungsgemäßen Verbindungen erhalten:

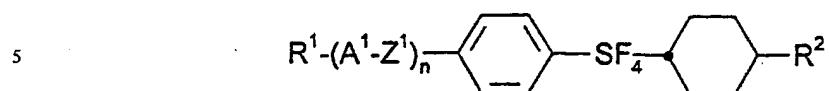
55

60

65

DE 100 08 505 A 1

Beispiel 89-95



	R ¹	(A ¹ -Z ¹) _n	R ²
10			
15	(89) OCHF ₂		n-Pentyloxy
20	(90) CN		n-Propyl
25	(91) F		n-Butyl
30	(92) OCF ₃		n-Propyl
35	(93) F		n-Propyl
40	(94) OCHF ₂		n-Propyl
	(95) n-Propyl		n-Propyl

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

45

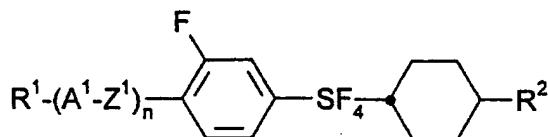
50

55

60

65

Beispiel 96-107



5

10

R ¹	(A ¹ -Z ¹) _n	R ²	
(96) n-Pentyloxy	—	n-Propyl	15
(97) n-Propyl	—	n-Pentyl	
(98) CN	—	Ethyl	
(99) F	—	Methyl	20
(100) OCF ₃	—	n-Pentyloxy	
(101) OCHF ₂		n-Pentyloxy	25
(102) CN		n-Butyl	
(103) F		n-Butyl	30
(104) OCF ₃		n-Propyl	35
(105) F		n-Propyl	40
(106) OCHF ₂		n-Propyl	45
(107) n-Propyl		n-Propyl	50

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

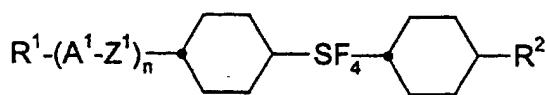
55

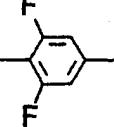
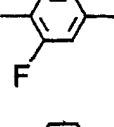
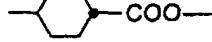
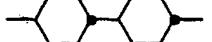
60

65

DE 100 08 505 A 1

Beispiel 108-124

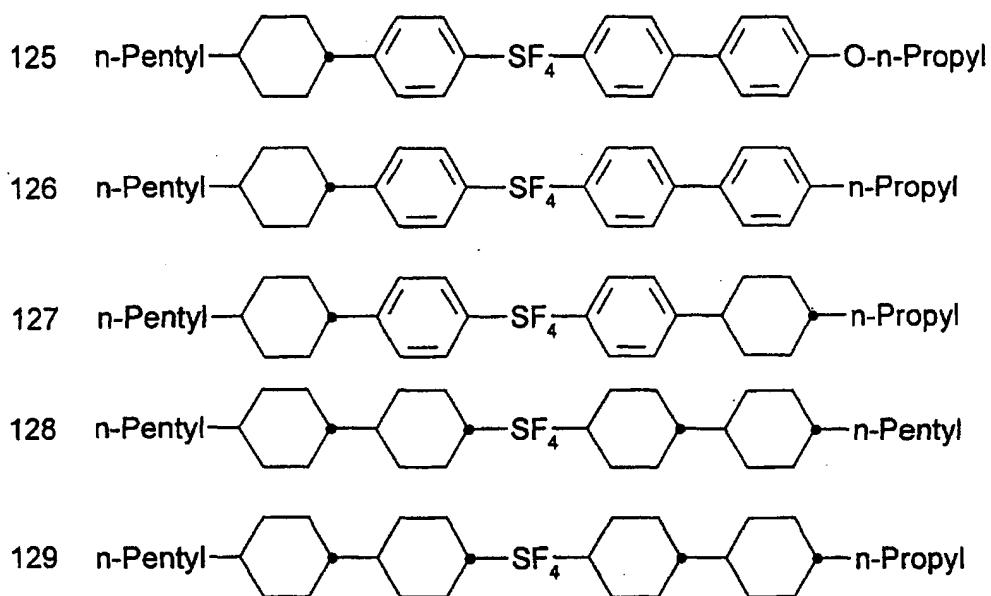


	R ¹	(A ¹ -Z ¹) _n	R ²
10	(108) n-Pentyloxy	—	n-Propyl
15	(109) n-Propyl (Δε 0.2, Δn 0.048)	—	n-Propyl
20	(110) n-Pentyl	—	n-Propyloxy
25	(111) Ethoxy	—	n-Propyl
30	(112) n-Pentyl	—	n-Pentyloxy
35	(113) n-Pentyl		n-Butyl
40	(114) CN		n-Propyl
45	(115) F		n-Pentyloxy
50	(116) OCF ₃		n-Propyl
55	(117) F		n-Propyl
60	(118) OCHF ₂		n-Propyl
65	(119) n-Propyl		n-Propyl
70	(120) Ethoxy		Methyl
75	(121) Hexyloxy		n-Propyloxy
80	(122) n-Pentyl		n-Propyloxy
85	(123) n-Propyl		n-Propyl
90	(124) n-Propyl		Ethyl

DE 100 08 505 A 1

Analog werden unter Verwendung der entsprechenden Vorstufen die folgenden erfindungsgemäßen Verbindungen erhalten:

Beispiel 125-129



Patentansprüche

30

1. Verbindungen der Formel I



35

worin

R^1, R^2 unabhängig voneinander H, -CN, -F, Br, -OCHF₂, -OCF₃, -OCHFCF₃, -OCH₂CF₃ oder -OCF₂CF₃, NO₂, NH₂, OH, CO₂H, OCN, einen unsubstituierten, einen mindestens einfach durch Halogen oder CN substituierten Alkylrest mit 1-12 C-Atomen, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen jeweils unabhängig voneinander durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O- oder CH=CH- so ersetzt sein können, daß Heteroatome nicht direkt verbunden sind.

40

A^1, A^2, A^3, A^4 unabhängig voneinander einen

- a) trans-1,4-Cyclohexenylrest, worin auch eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O- und/oder -S- ersetzt sein können,
- b) 1,4-Phenylenrest, worin auch eine oder zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sein können,
- c) Rest aus der Gruppe 1,4-Bicyclo(2,2,2)-octylen, Piperidin-1,4-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, Decahydronaphthalin-2,6-diyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-2,6-diyl,
- d) 1,4-Cyclohexenylen,

45

wobei die Reste a), b) und d) durch CN, Cl oder F substituiert sein können,

Z^1, Z^2 jeweils unabhängig voneinander -CO-O-, -O-CO-, -CH₂O-, -O-, -O-CH₂-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH₂CH₂-, -CH=CH-, -C≡C-, -SF₄ oder eine Einfachbindung

50

und

n, m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

wobei

$m+n$ 0, 1 oder 2

55

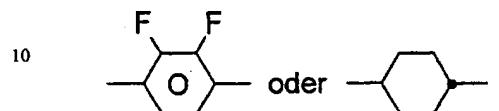
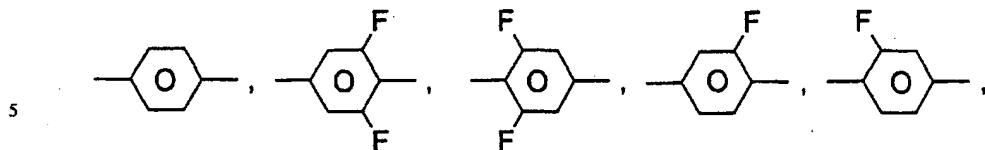
bedeutet.

2. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gruppe A^2 und A^3 unabhängig voneinander eine der folgenden Bedeutungen aufweisen:

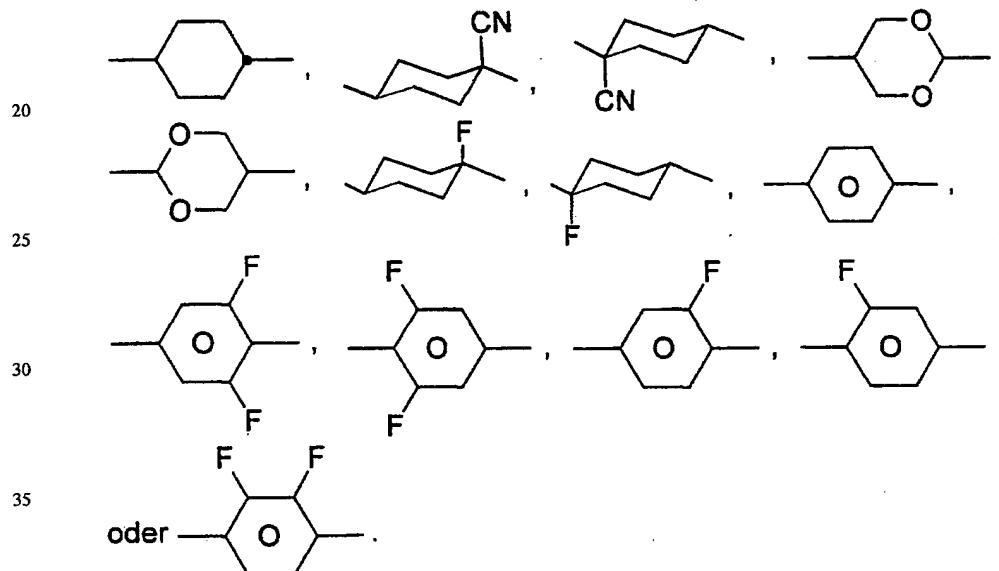
60

65

DE 100 08 505 A 1



15 3. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet, daß die Gruppe A¹ und A⁴ unabhängig voneinander eine der folgenden Bedeutungen aufweisen:



40 4. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, 2 oder 3 dadurch gekennzeichnet, daß R¹ und R² -CN, F, OCF₃, OCHF₂, OCF₂CF₃, geradkettiges Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 10 C-Atomen oder Alkenyl oder Alkenyloxy mit 2 bis 10 C-Atomen bedeuten.

45 5. Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß m die Bedeutung 0 aufweist, während n 1 oder 0 bedeutet.

6. Verbindungen der Formel I nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Z¹ und Z² unabhängig voneinander -CH₂CH₂-, -C≡C-, -COO-, -OOC- oder eine Einfachbindung bedeuten.

7. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1 bis 6 als Komponenten flüssigkristalliner Medien.

8. Flüssigkristallines Medium mit mindestens zwei flüssigkristallinen Komponenten, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

9. Flüssigkristall-Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 8 enthält.

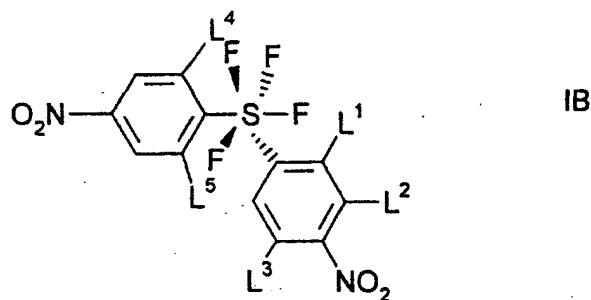
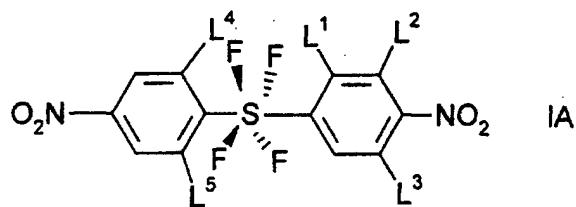
10. Reflektives oder transflektives Flüssigkristall Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 8 enthält.

11. Elektrooptisches Anzeigeelement, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dielektrikum ein flüssigkristallines Medium nach Anspruch 8 enthält.

55 12. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formeln IA und IB

60

65



worin L^1 , L^2 , L^3 , L^4 und L^5 H oder F bedeuten, durch Fluorierung eines entsprechenden 4,4'-Dinitrodiphenylsulfans.

13. Verfahren zur Umwandlung der Verbindung der Formel IB in die Verbindung der Formel IA durch Behandlung mit Lewis-Säuren. 25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -